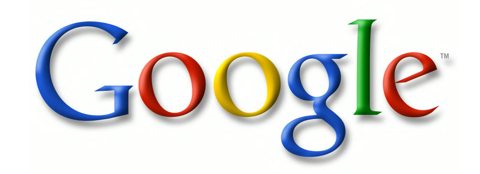
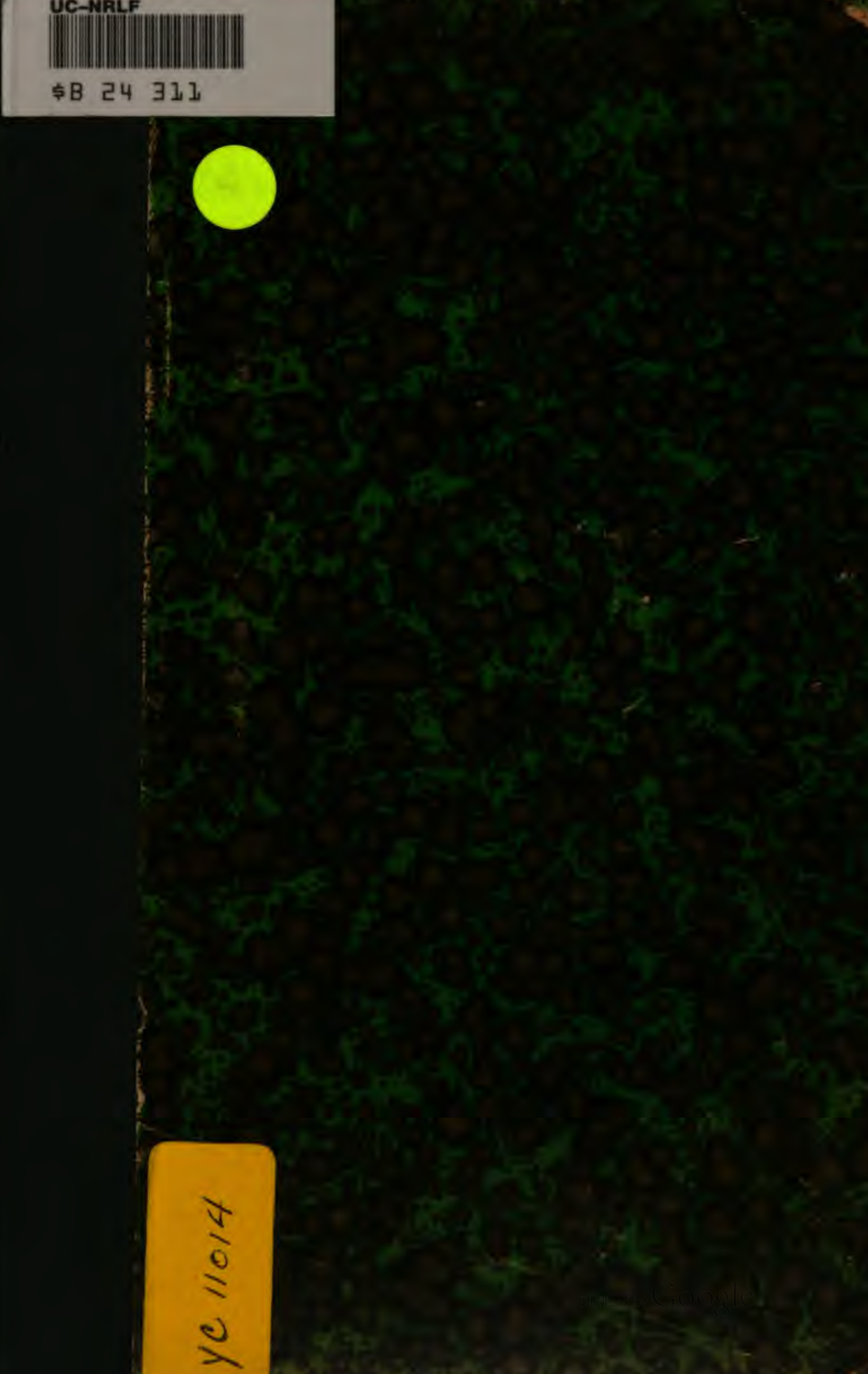
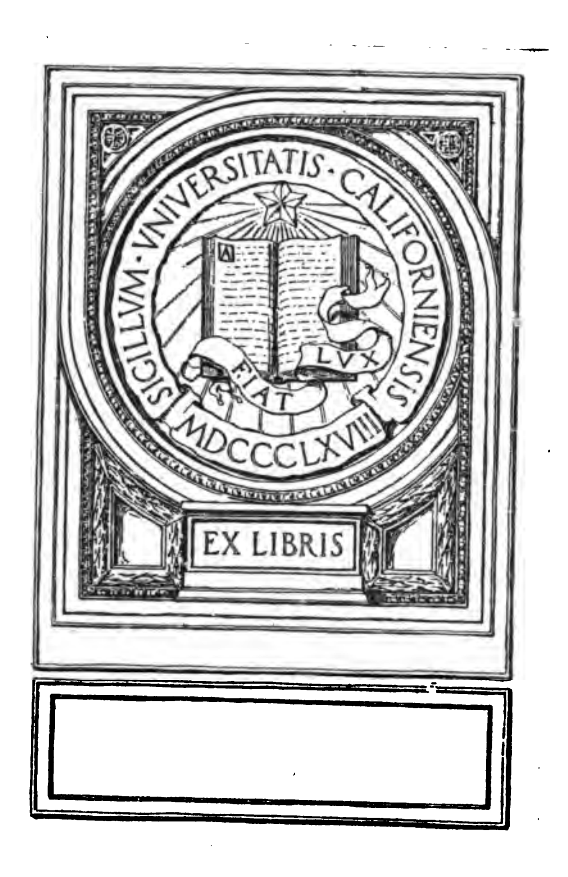
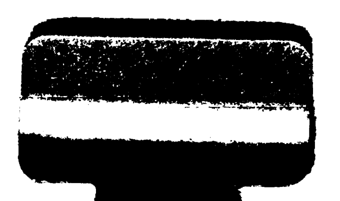





SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



DIE LICHTELEKTRISCHEN ERSCHEINUNGEN

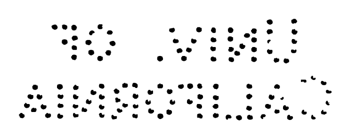
VON

DR. R. POHL UND DR. P. PRINGSHEIM

MIT 36 TEXTABBILDUNGEN



DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG 1914



Herrn Prof. Dr. J. ELSTER

UND

Herrn Prof. Dr. H. GEITEL

IN VEREHRUNG

VORWORT.

Wir behandeln in diesem Heft die lichtelektrischen Erscheinungen im engeren Sinne, d. h. die Abspaltung von Elektronen bei der Absorption des Lichtes, und zwar versuchen wir den gegenwärtigen Stand der Frage darzustellen nach dem Bilde, das wir uns auf Grund unserer eigenen Erfahrungen gemacht haben. Von einer mehr historischen und referierenden Zusammenfassung glaubten wir um so eher absehen zu dürfen, als bereits zwei ausführliche Bücher dieser Art vorliegen*).

Obwohl die lichtelektrischen Erscheinungen ein physikalisches Spezialproblem darstellen, dürften sie doch ein allgemeineres Interesse beanspruchen, teils wegen ihrer engen Verknüpfung mit Fragen der Atomstruktur und der Natur der chemischen Kräfte, teils auch wegen ihrer weitgehenden Anwendbarkeit für photometrisch-technische Zwecke.

Wir hoffen, daß eine Reihe unserer numerischen Angaben für die Einführung der lichtelektrischen Photometrie förderlich sein wird, z. B. für die jüngst so erfolgreich begonnene Sternphotometrie. Leider ist ja noch immer die Zahl der absoluten lichtelektrischen Messungen verschwindend klein und die meisten der sehr zahlreichen Publikationen begnügen sich noch mit höchstens qualitativ verwertbaren Angaben.

Die Literatur haben wir am Schluß des Heftes zusammengestellt; sie konnte bis September dieses Jahres berücksichtigt werden, soweit uns nicht von befreundeter Seite auch bisher unveröffentlichte Ergebnisse mitgeteilt wurden. So haben wir insbesondere Herrn P. Guthnick für die rechtzeitige Überlassung seiner Messungsresultate zu danken, die das erste quantitative Beispiel für die Fruchtbarkeit der lichtelektrischen Sternphotometrie darstellen.

Für die Durchsicht einer Korrektur danken wir Herrn cand. phys. V. Engelhardt.

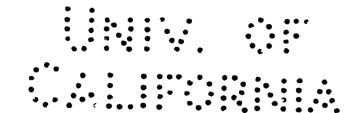
---

*) Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1909. — H. Stanley Allen, Photo-Electricity, the liberation of electrons by light Longmans, Green and Co., London 1913.

Berlin, im Dezember 1913.

R. Pohl. P. Pringsheim.

Inhaltsverzeichnis.



Erstes Kapitel.

Atome und Elektronen.

Wir wissen heute, daß alle Materie aus zahlreichen kleinen Bausteinen aufgebaut ist, die für sich als Individuen existieren, und die wir als Atome oder Moleküle bezeichnen, je nachdem wir ein chemisches Element oder eine Verbindung vor uns haben. Die Zahl der Atome bzw. Moleküle in 1 g einer Substanz beträgt $\frac{6}{A} \cdot 10^{23}$, wo A das Atom- bzw. Molekulargewicht bedeutet, und die Unsicherheit dieser Zahl kann sich nur noch auf wenige Prozente belaufen, wie die vorzügliche Übereinstimmung von etwa zehn verschiedenen Bestimmungsmethoden zeigt. Über Größe und Gestalt der Atome und Moleküle herrscht noch erhebliche Unsicherheit, nur für die Atome dürfen wir mit einiger Berechtigung Kugelgestalt annehmen und gelangen dann mit verschiedenen Methoden für fast alle Elemente zu Atomdurchmessern zwischen 2 und $6 . 10^{-8}$ cm. Hingegen kann es als experimentell gesichert gelten, daß alle Atome und folglich auch die aus ihnen zusammengesetzten Moleküle, **Elektronen**, d. h. Elementarquanten der elektrischen Ladung von der Größe $1{,}6 . 10^{-19}$ Coul., enthalten: Wir sehen eine gewisse Klasse von Atomen, die der radioaktiven Elemente, spontan Elektronen ausschleudern (β-Strahlen); wir beobachten eine Abspaltung von Elektronen bei all den zahlreichen Prozessen der Ionenbildung in Gasen, etwa wenn korpuskulare Strahlen (Kathoden-, Kanal-, α- und β-Strahlen) mit großer Geschwindigkeit wie Geschosse Atome durchschlagen, oder wenn bei chemischen Reaktionen, z. B. in der Flamme, die Atome mit großer Energie aufeinanderstoßen; wir sehen von festen Körpern eine intensive „sekundäre" Elektronenstrahlung ausgehen, wenn korpuskulare Strahlen auf ihre Oberfläche aufprallen usf.

Nicht minder zwingend sind die Erscheinungen der optischen Emission und Absorption: Die Lichtstrahlung besteht in einem



elektrischen (und magnetischen) Feld, das sich im Raum mit der Geschwindigkeit $c = 3 . 10^{10}$ cm/sec ausbreitet und dabei senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung schwingt (z. B. im Sonnenlicht etwa zwischen $\pm$ 5 Volt/cm). Die Quelle der Strahlung, d. h. also des transversal schwingenden elektrischen Feldes, ist in allen Fällen eine elektrische Ladung e, die eine Beschleunigung erfährt, z. B. in der Sekunde ν mechanische Schwingungen von der Amplitude l ausführt und währenddessen die Energie

$$\frac{4}{3} \frac{c \pi^4 e^2 l^2}{\lambda^4} \text{ erg} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

(e in elektrostatischen Einheiten) von der Wellenlänge (Spektralfarbe) $\lambda = \frac{c}{\nu}$ emittiert.

Die von Zeeman entdeckte Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld zeigt uns nun zahlenmäßig, daß die Träger der Spektrallinien in den Atomen für das sichtbare und ultraviolette Licht ($\lambda = 800 - 200\,\mu\mu$) die Ladung und Masse der Elektronen besitzen. Das gleiche gilt für die schwingungsfähigen Zentren, deren Bewegung im elektrischen Feld des einfallenden Lichtes die Erscheinungen der Lichtabsorption und Dispersion im kurzwelligen Gebiet des Spektrums hervorruft. Ohne Bewegung von Elektronen gibt es keine Dispersion, erst eine Verschiebung elektrischer Ladungen im Inneren der Materie und deren Rückwirkung auf das ohne Materie im Vakuum vorhandene elektrische Feld des Lichtes liefert uns eine Absorption des Lichtes und eine Abhängigkeit des Brechungsindexes von der Wellenlänge, die den für das Vakuum aufgestellten Maxwellschen Gleichungen natürlich fremd sind.

In welcher Art die Bewegung der Elektronen bei der Absorption des Lichtes im einzelnen verläuft, entzieht sich zunächst unserer Kenntnis. Offenbar ist ein Teil der Elektronen durch irgend welche Kräfte an Ruhelagen gebunden und zu Eigenschwingungen um diese befähigt, ein anderer Teil hingegen unter Einwirkung elektrischer Felder angenähert frei beweglich verschiebbar. Unbekannt ist insbesondere der Vorgang der Dämpfung, der die kinetische Energie der Elektronen, die dem einfallenden Licht entzogen wird, in Strahlung, Wärme oder chemische Energie umsetzt. Sicher ist nur, daß die Elektronen kinetische Energie erhalten, und daher kann man erwarten, daß diese Energie den

Elektronen in einzelnen Fällen die Möglichkeit gibt, das Atom oder das Molekül zu verlassen und als freies Elektron oder Kathodenstrahl abzufliegen. Es können die als Resonatoren bei der Lichtabsorption wirkenden Elektronen selbst genügend große Schwingungsamplituden erreichen, um den Atomverband zu verlassen, oder es kann die dem Licht entstammende und zunächst irgendwie im Atom aufgestapelte Energie durch einen Zwischenmechanismus auf die am leichtesten abtrennbaren Elektronen übertragen werden, so daß diese aus dem Atom herausgeschleudert werden. Die Abspaltung von Elektronen bei der Absorption des Lichtes ist in der Tat vorhanden, und sie wird mit Namen wie „lichtelektrische Erscheinungen", „lichtelektrische Wirkung", „Photoeffekt" u. a. bezeichnet. Es war Hallwachs[65, 66]), der, an Versuche von Heinrich Hertz[78]) über den Einfluß des Lichtes auf die Funkenentladung anknüpfend, die Abgabe negativer Elektrizität von bestrahlten Metallen entdeckte*) (1888), und Lenard und J. J. Thomson waren es, die gleichzeitig in einer Emission von Elektronen den Mechanismus dieses Vorganges erkannten (1899).

Die Erklärung der lichtelektrischen Erscheinungen bildet einen Teil größerer Fragen, die Physik und Chemie heute in gleicher Weise beschäftigen, ihr Studium verspricht uns Aufschlüsse über den Aufbau des Atoms, über die Bindung der Elektronen in seinem Inneren und auf der Oberfläche, über die Verknüpfung der chemischen und der elektrischen Atomkräfte und den in seinem Mechanismus im einzelnen noch so rätselhaften Zusammenhang zwischen Strahlung und Materie.

Die Abspaltung von Elektronen bei der Absorption der Strahlung ist nicht auf das Licht im engeren Sinn beschränkt, d. h. die eine Oktave des sichtbaren und die zwei Oktaven des ultravioletten Spektrums: Auch die kürzesten elektrischen Wellen, die Röntgenstrahlen, erzeugen eine intensive Elektronenemission; wir werden vielfach auch die Beobachtungen an Röntgenstrahlen in dieser Darstellung heranziehen und ohne Bedenken vom Photoeffekt des Röntgenlichtes sprechen. Doch scheint uns eine vollkommen einheitliche Behandlung aller Erscheinungen der

*) Zuweilen spricht man auch aus historischen Gründen vom Hertz- oder vom Hallwachseffekt.

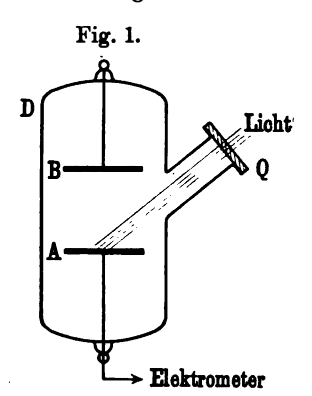
Elektronenemission von der Grenze des Ultraroten bis zu den Röntgenstrahlen kürzester Wellenlänge heute noch nicht angebracht. Dazu fehlen noch numerische Daten über die Frequenzen im Röntgenspektrum, und dazu ist auch unsere Kenntnis der Oktaven zwischen dem Ultraviolett und den weichsten, genauer untersuchten Röntgenstrahlen noch allzu gering. Allerdings werden wir sehen, daß gerade der Photoeffekt berufen zu sein scheint, die erste kontinuierliche Verbindung zwischen den Erscheinungen des sichtbaren Lichtes und denen des Röntgenlichtes herzustellen.

Zweites Kapitel.

Die lichtelektrischen Grundversuche.

Den lichtelektrischen Effekt an festen und flüssigen Oberflächen — Gase werden wir im neunten Kapitel gesondert betrachten — beobachtet man in folgendem Fundamentalversuch: Licht geeigneter Wellenlänge, z. B. $\lambda = 250\,\mu\mu$, fällt durch ein Quarzfenster Q in das Innere eines hoch evakuierten Glasgefäßes D auf die Fläche A, beispielsweise eine Aluminiumplatte (Fig. 1). Sofort zeigt ein an A angeschlossenes Elektrometer, daß A eine positive Ladung erhält [Righi [162])], also negative Ladung von A entfernt wird. Es ist ein leichtes, diese negative Ladung nachzuweisen, wenn man gegenüber A eine Elektrode B von beliebiger Gestalt anbringt und diese ihrerseits mit einem Elektrometer verbindet. In beiden Fällen erreicht die Aufladung ihr Ende, sobald das Meßinstrument eine Spannung von der Größenordnung einiger Volt anzeigt.

Fig. 1.

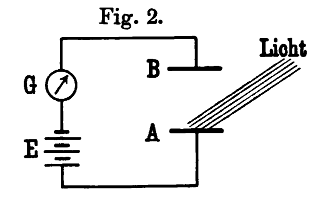


Verbindet man jedoch A und B durch einen Strommesser G (Fig. 2), so erzeugt die Belichtung von A einen dauernd fließenden Strom, zumal wenn man in den Kreis eine Hilfsspannung E einschaltet, die A zur Kathode macht und die von A abfliegenden Elektrizitätsträger beschleunigt, so daß sie alle längs der elektrischen Kraft-

linien B erreichen, ohne durch Diffusion an die Gefäßwände verloren zu gehen.

Daß es sich in den Trägern der Elektrizität um Elektronen handelt, haben Lenard[99]) und J. J. Thomson[189]) bewiesen, indem sie zeigten, daß die durch Hilfsfelder beschleunigten Träger alle Eigenschaften von Kathodenstrahlen haben, z. B. Fluoreszenz erregen, vor allem aber das für Elektronen charakteristische Verhältnis von Ladung e zur Masse m besitzen. Die bestrahlte Platte A tritt in derartigen Versuchen an die Stelle der Kathode eines elektrischen Entladungsrohres und die Messungen erfolgen nach dem bekannten, in allen Lehrbüchern angegebenem Schema der Kombination einer elektrischen und einer magnetischen Ablenkung der Strahlen. Die heute wohl genauesten Messungen von E. Alberti[1]) haben für $\frac{e}{m_0}$ den auch sonst für langsame Elektronen gefundenen Wert $1{,}756 . 10^7$ (elektromagnetische Einheiten) ergeben.

Fig. 2.



Bei der Abspaltung der Elektronen scheinen überdies auch positiv geladene Teilchen, wahrscheinlich Atome des bestrahlten Metalles, durch das Licht abgeschleudert zu werden. Dember[27, 28]) hat hinter einer siebartig durchbrochenen bestrahlten Platte (Zn, Mg, Cu, Au) mittels eines Faradaykäfigs positive Träger nachweisen können, sobald er die erzeugten Elektronen in einem elektrischen Feld von 0,2 bis 81 Volt beschleunigte. Dember nennt diese positiven Träger lichtelektrische Kanalstrahlen, natürlich in Analogie zu den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen, die bei einer selbständigen Entladung im Vakuumrohr die Kathode in einer den Kathodenstrahlen entgegengesetzten Richtung verlassen.

Die Zahl der positiven Teilchen beträgt bei Dembers Versuchen nur etwa $1:10^4$ von der der negativen Elektronen, doch scheinen die Kanalstrahlen tatsächlich dem Metall zu entstammen und nicht durch eine Kollision zwischen den beschleunigten Elektronen mit den Gasresten des Vakuumrohres erzeugt zu werden. Vielleicht handelt es sich um eine Rückstoßwirkung der Elektronen, analog der Beschleunigung des positiven Restatoms bei den radioaktiven Substanzen, die α-Strahlen emittieren. Eine nähere Untersuchung dieser positiven Träger wäre von großem Interesse, und wahrscheinlich dürften Röntgenstrahlen dafür geeigneter sein als Licht, da die durch diese abgespaltenen Elektronen eine außerordentlich große Geschwindig-

keit erhalten können, wie sie einem Fall der Elektronen durch Tausende von Volt entspricht (vgl. S. 63).

Die größten bisher beobachteten Ausbeuten an Elektronen betragen etwa 0,03 Coul. pro Kalorie absorbierter Lichtenergie, meistens sind sie um das 10- bis 100fache kleiner.

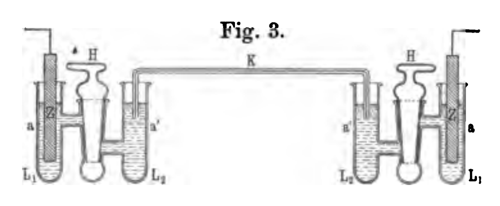
Zur Erläuterung der Größenordnung sei bemerkt, daß eine Hefnerlampe in 1 m Abstand in 1 qcm pro Sekunde 2.10^{-7} cal sichtbaren Lichtes einstrahlt*), die Sonne etwa $10^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}$ qcm, und daß unser Auge etwa noch $2.10^{-15} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}$ qcm wahrzunehmen vermag.

Bei einer Auslösung der Elektronen durch Röntgenstrahlen eines technischen Rohres ($V \sim 30000$ Volt) beträgt die Ausbeute an Elektronen etwa $2{,}5 . 10^{-6}$ Coul./Cal **).

Als Meßinstrument *G* kommt daher nur zuweilen ein Galvanometer in Frage, das man dann direkt wie in der Fig. 2 schaltet. Für die Mehrzahl der Fälle ersetzt man wohl den Strommesser *G* zweckmäßig durch einen großen Widerstand und mißt das Spannungsgefälle an dessen Enden mit einem der bekannten Elektrometer, die pro Volt etwa 1 bis 10^4 Skalenteile ergeben. Als Widerstände hinreichender Größe empfehlen sich vor allem elektrolytische mit unpolarisierbaren Elektroden.

Die Fig. 3 zeigt eine bequeme Ausführung[149]): Es werden je zwei Glasröhren *a*, *a'* durch einen ungefetteten Schliff (Hahn) *H* kapillar verbunden und auf einem Paraffinklotz befestigt. *a* enthält eine amalgamierte Zinkelektrode *Z* in gesättigter $ZnSO_4$-Lösung, *a'* eine Lösung von 121 g Mannit, 41 g Borsäure und 0,06 g KCl in 1 Liter Wasser (Manganinilösung). Zwischen *a'* und *a'* werden sehr englumige, außen paraffinierte Glaskapillaren *K* mit der gleichen Lösung eingesetzt, und diese Anordnung gestattet, mit einem Griff, je nach Bedarf Widerstände bis zu 10^{10} Ω einzuschalten oder auszuwechseln. Noch größere Widerstände erhält man durch Kapillaren, die

Fig. 3.



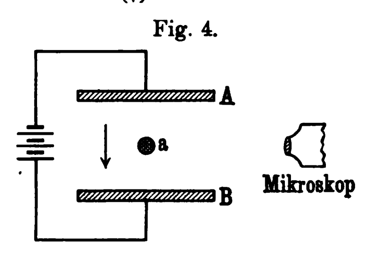
*) Nach Knut Ångström, Nova Acta Reg. Soc. Sc., Serie III, 15. Mai 1903; W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **14**, 577 (1913). — **) E. Angerer, Ann. d. Phys. **21**, 87 (1906).

mit Xylol-Alkohol-Gemischen *) gefüllt sind oder durch Kammern ionisierter Luft nach Bronson**), die den Nachteil besitzen, daß ihr Widerstand von der Größe der angelegten Spannung abhängig ist.

Für sehr schwache lichtelektrische Ströme muß man zur Selbstaufladung empfindlicher Elektrometer mit kleiner Kapazität greifen. Das von Elster und Geitel konstruierte Fadenelektrometer***) gestattet so z. B., noch 10^{-14} Coul./sec bequem zu messen.

Das empfindlichste „Elektrometer“ besteht wohl in einem kleinen suspendierten Teilchen a, etwa einem Metallkügelchen oder Metalltröpfchen, das, z. B. in Luft, zwischen den Platten des Kondensators AB schwebend, langsam im Erdfeld (↓) heruntersinkt und sich sofort in Richtung des elektrischen Feldes zwischen B und A in Bewegung setzt, sobald es auch nur ein Elektron abgespalten oder aufgenommen hat. Bemißt man Größe und Richtung der elektrischen Feldstärke so, daß der Auftrieb des geladenen Kügelchens im elektrischen Feld $e\mathfrak{E}$ das Gewicht $m.g$ der Kugel im Schwerefeld gerade kompensiert, die Kugel also in der Schwebe bleibt, so erhält man ohne weiteres als Ladung der Kugel

Fig. 4.



$$e = \frac{m.g}{\mathfrak{E}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wobei man m z. B. aus dem mikroskopisch gemessenen Radius und der Dichte der Kugel berechnet. Millikan†) u. a. haben mit Hilfe dieses „Elektrometers“ sehr genaue Werte für das elektrische Elementarquantum ermittelt, indem sie ein oder mehrere Gasionen sich an die Kügelchen anlagern ließen, und A. Joffé [87]), Edgar Meyer und W. Gerlach [115]) haben diese Anordnung neuerdings benutzt, um den lichtelektrischen Elementareffekt zu demonstrieren, d. h. das Entweichen der einzelnen Elektronen bei Belichtung der suspendierten Kugeln nachzuweisen.

Abgesehen von diesem letzten kann man natürlich in allen Fällen den Kunstgriff benutzen, nicht primär den lichtelektrischen

*) W. Campbell, Phil. Mag. 26, 1044 (1913); vgl. auch W. Hammer, Physik. Zeitschr. 14, 1914. — **) Phil. Mag. 11, 143 (1906). — ***) Physik. Zeitschr. 10, 664 (1909). — †) Die letzten Messungen finden sich: Physik. Zeitschr. 14, 796 (1913).



Elektronenstrom zu messen, sondern die Elektronen durch Absorption in einem Gas in Ionen zu verwandeln und mit Hilfe dieser Ionen im Gas einen Stoßionisationsstrom auszulösen, der den primären Effekt um mehr als das 100fache übertreffen kann, wenn man bis dicht an das Potential der selbständigen Entladung herangeht. Eine noch viel erheblichere Multiplikation bis zum 10^8fachen erhält man unter Verwendung sogenannter „empfindlicher Spitzen“ [154]), d. h. feiner, spitz ausgezogener Drahtelektroden, an die man eine nur wenig unter dem Minimumpotential befindliche Spannung anlegt. Ein einzelnes Elektron löst dann einen Stromstoß etwa 10^{-11} Coul. aus. Im allgemeinen muß eine empfindliche Spitze negatives Potential besitzen, es können also nur lichtelektrische Elektronen zur Stoßionisation gelangen, die an der Spitze selbst erzeugt werden, doch kann man in Stickstoff auch positive Potentiale der Spitze benutzen und die Elektronen an einer Gegenelektrode auslösen, um auch solche Metalle lichtelektrisch zu untersuchen, die sich nicht in Form feiner Spitzen ausziehen lassen.

In früheren Jahren sind fast alle Versuche in einer Kombination von Photoeffekt und Stoßionisation ausgeführt, die Beobachtung von H. Hertz [78]), daß ultraviolettes Licht die Funkenentladung an einer Zn-Kathode zum Einsetzen bringt, ist das bekannteste, auch als Vorlesungsexperiment beliebte Beispiel. Heute empfiehlt es sich, von orientierenden Versuchen abgesehen, in der Mehrzahl der Fälle*) den eigentlichen Elektronenstrom allein zu untersuchen, da man dadurch manche Komplikationen vermeidet, die durch den Mechanismus der Gasentladung hineingebracht werden. Die moderne Vakuumtechnik (Hg-Pumpen, Molekularpumpe, Absorption durch gekühlte Kohle) gestattet es, meistens eine Gasverdünnung zu erzielen, bei der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen weitgehend vermieden werden.

Es muß jedoch besonders erwähnt werden, daß die im gaserfüllten Raum lichtelektrisch ausgelösten Elektronen für die Theorie der Ionisation außerordentlich wichtig sind, da unter anderem die Elektronen dank ihrer kleinen Geschwindigkeit in einer Gasschicht sehr geringer Dicke absorbiert werden und so

---

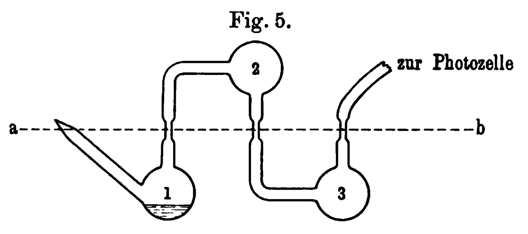
*) Vgl. jedoch S. 97.

an der Grenzfläche des Metalles eine streng unipolare Oberflächenionisation erzeugen, die für zahlreiche Messungen erforderlich ist. Doch liegen diese zum Teil außerordentlich interessanten Arbeiten über die Ionenleitung in Gasen außerhalb des Rahmens unserer Darstellung *).

Eine überaus wichtige, aber keineswegs geklärte Frage der experimentellen Technik ist die, in welcher Beschaffenheit die Oberfläche der zu bestrahlenden Substanz zu untersuchen ist. Als Sitz der Elektronenemission kommt nur eine oberflächliche Schicht äußerst geringer Dicke in Betracht, und zwar bei den metallisch reflektierenden Körpern, weil das Licht nur bis zu geringer Tiefe eindringt, bei den mehr oder minder durchsichtigen Körpern, weil die langsamen Elektronen nur aus kleinen Tiefen zu entweichen vermögen. Es ist zweifellos erforderlich, die Oberfläche von allen äußerlich anhaftenden Verunreinigungen, ev. auch Oxydschichten und dergl., zu befreien. Am sichersten erscheint es, hier nach Möglichkeit im Vakuum zu arbeiten: die Mehrzahl der Substanzen läßt sich mit einfachen Vorrichtungen (Schliffe u. dgl.) mechanisch durch Feilen, Kratzen oder Schaben [z. B. [76]] säubern, weichere lassen sich unter hohem Druck durch eine Düse hineinpressen (z. B. das in Glas nicht schmelzbare Li), und spröde Metalle, Salze oder Legierungen kann man mit einem einfachen Klöppel zersplittern [140], um frische Oberflächen zu erhalten. Tief schmelzende Metalle werden oft im flüssigen Zustand mit Hilfe enger Öffnungen filtriert.

Die Fig. 5 zeigt einen Glaskugelsatz nach Elster und Geitel [41]), in dem man durch Drehen um die Achse ab das Metall leicht in der Reihenfolge 1,

Fig. 5.



2, 3, von einer Kugel in die andere übergießen kann, ohne die Verbindung mit der Pumpe zu unterbrechen. Diese Anordnung leistet für K, K-Na, Na und leichtflüssige Amalgame die besten Dienste.

---

*) Z. B. A. Partzsch, Ann. d. Phys. **40**, 157 (1913).

Eine Destillation oder Sublimation ist für fast alle Metalle anwendbar[45]).

Die Alkalimetalle (außer Li) lassen sich in Glas destillieren, Zn, Cd und Ca in Hartglas, für höher schmelzende ist ein kleiner elektrischer Ofen geeignet, den man aus Fe-, Ni- oder Pt-Blech in der in Fig. 6 skizzierten Form zwischen zwei Messingbacken B_1 B_2 herstellt und ev. mit einem kleinen tiegelförmigen Einsatz T aus Magnesia versieht[145]).

Fig. 6.

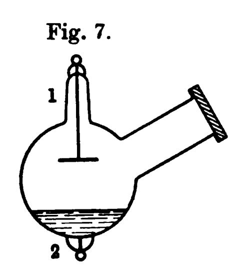
T

B_1 B_2

Die Destillation bietet den großen Vorteil, daß man viele Metalle in Form optisch sehr vollkommener Spiegel niederschlagen kann. Für den gleichen Zweck kommt auch zuweilen die Kathodenzerstäubung*) in Frage. Spiegel sind in allen Fällen erforderlich, in denen die Einfallsebene des Lichtes definiert sein muß, wie bei der Anwendung polarisierten Lichtes, und wenn es sich darum handelt, jede diffuse Reflexion zu vermeiden und benachbarte Teile des Apparates vor störendem Nebenlicht zu schützen.

Die Gestalt der zu betrachtenden Metallfläche und die Form des Vakuumgefäßes, das man meist kurz als „Photozelle" bezeichnet, richtet sich ganz nach dem Zweck ihrer Verwendung. Häufig genügt die einfache, von Elster und Geitel[41]) angegebene Form einer kleinen Glaskugel von etwa 5 cm Durchmesser, die mit zwei kleinen Drahtelektroden versehen ist (Fig. 7) und ev. ein Flanschrohr mit aufgekittetem Quarzfenster trägt. Sie enthält in der unteren Kalotte das Metall, sei es eine gegossene Schicht, sei es ein durch Destillation erhaltener oberflächlicher Beschlag, dessen Kontakt mit der unteren Elektrode durch eine chemisch hergestellte Silberunterlage gesichert werden kann.

Fig. 7.



Will man alles einfallende Licht zur Absorption bringen, so gibt man der zu bestrahlenden Oberfläche zweckmäßig die Gestalt eines „schwarzen Körpers", d. h. eines geschlossenen Hohlraumes, der nur zwei relativ kleine Öffnungen enthält, eine für den Ein-

*) Z. B. G. Leithäuser, Zeitschr. f. Instrumentenk. **28**, 113 (1908); G. Rümelin, Physik. Zeitschr. **13**, 1222 (1912); vgl. ferner [193]).

tritt des Lichtes und eine für die Gegenelektrode, die man passend mit dem zur Herstellung des Metallbeschlages benutzten Destillierofen vereinigt[192, 146, 82]).

Die Form der Gegenelektrode ist im Prinzip gleichgültig, doch sucht man sie so zu gestalten, daß man schon mit Hilfe geringer beschleunigender Hilfsspannungen ein seitliches Entweichen der Elektronen durch Diffusion verhindern kann, der lichtelektrische Strom also unabhängig von der Spannung wird oder „gesättigt“ ist.

Über die Lichtquelle ist nichts Allgemeines zu sagen. In der Mehrzahl der Fälle ist eine spektrale Zerlegung unbedingt erforderlich. Sehr bequem im Betrieb sind die Quarz-Hg-Lampen, die sich durch große Konstanz auszeichnen und deren Energie ohne Mühe mit einer Thermosäule od. dgl. zu messen ist. Doch hat der Hg-Bogen im Sichtbaren zu wenig Linien, und der Abfall der Intensität ist für $\lambda < 230\,\mu\mu$ so stark, daß sich Störungen durch langwelligeres Nebenlicht bei einfacher spektraler Zerlegung kaum vermeiden lassen. Für die kürzesten Wellen des Ultravioletts kommt das Licht elektrischer Funkenstrecken in Betracht, die man zweckmäßig in einem Schwingungskreis durch einen Resonanzinduktor betreibt, oder zuweilen auch die Strahlung besonders konstruierter Spektralrohre, die bei Wasserstofffüllung zwischen 125 $\mu\mu$ und 165 $\mu\mu$ ein außerordentlich linienreiches Spektrum ergeben[85, 112, 126 b]).

Drittes Kapitel.

Die lichtelektrischen Erscheinungen der Metalle.

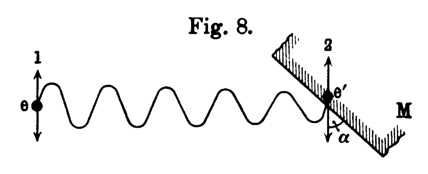
Wie man in der Optik die Metalle zweckmäßig getrennt von den durchsichtigen Substanzen oder Isolatoren behandelt, so auch beim Photoeffekt: Handelt es sich auch bei beiden Klassen der Körper um prinzipiell die gleichen Erscheinungen, besteht auch zwischen ihren Eigenschaften ein kontinuierlicher Übergang, so treten doch in den beiden Extremen so erhebliche quantitative Unterschiede auf, daß eine getrennte Darstellung sachlich gerechtfertigt wird.

Im Gebiet des Röntgenspektrums ist diese Zweiteilung für die bisher untersuchten hohen Frequenzen des Röntgenlichtes überflüssig. Für die harten Strahlen, d. h. solche kleiner Wellenlänge, scheint der Photoeffekt eine reine Eigenschaft des Atoms zu sein, unabhängig davon, ob sich ein Metallatom in einer metallisch leitenden oder in einer isolierenden Verbindung befindet. Man geht wohl nicht fehl, wenn man den Grund dieser Erscheinung in der großen kinetischen Energie der durch harte Röntgenstrahlen abgespaltenen Elektronen sucht, der gegenüber die chemischen Kräfte zwischen den Atomen nicht mehr in Frage kommen.

Wenden wir uns zunächst den Metallen zu, mit denen sich auch der weitaus größte Teil aller bisherigen Arbeiten beschäftigt.

Betrachtet man den im vorigen Kapitel beschriebenen lichtelektrischen Fundamentalversuch, so wird man zunächst geneigt sein, in dem Photoeffekt eine einfache Umkehrung des Lichtemissionsvorganges zu sehen: Wie in der Fig. 8 ein linear in Richtung der Pfeile 1 schwingendes Elektron *e* polarisiertes Licht ausstrahlt, dessen elektrischer Vektor in der Zeichenebene schwingt, so wird diese elektrische Welle des polarisierten Lichtes beim Auftreffen auf ein Metall *M* in dessen Innerem ein Elektron *e'* in der Richtung des elektrischen Vektors, d. h. des Pfeiles 2, beschleunigen, und das Elektron wird die ebene Oberfläche des Metallspiegels nur verlassen können, solange der Winkel α zwischen der Richtung des elektrischen Vektors und der Spiegeloberfläche von 0° verschieden ist.

Fig. 8.



Diese Vorstellung war lange Zeit die in der Literatur herrschende, da Elster und Geitel[46, 48, 49]) an Spiegeln von flüssigem K-Na entdeckt hatten, daß die Elektronenemission durch schräg einfallendes polarisiertes Licht bei gleicher Lichtabsorption etwa 50 mal so groß ist, wenn der elektrische Vektor wie in der Fig. 8 schwingt, als in dem Fall, daß seine Schwingungsebene um die Linie *e e'*, d. h. die Strahlrichtung, um 90° gedreht wird, so daß der elektrische Vektor keine senkrecht zur Spiegeloberfläche gerichtete Komponente mehr besitzt.

Die der Fig. 8 zugrunde liegende Vorstellung hat sich im Röntgenspektrum teilweise ausgezeichnet bewährt. Ist sie zwar bisher noch nicht

direkt geprüft (vgl. dazu S. 34), so konnte Barkla doch zeigen, daß die Emission der sekundären Röntgenstrahlen in der im Punkt e' zur Papierebene senkrecht stehenden Richtung ihr Maximum besitzt, das strahlende Elektron also in Richtung der Pfeile 2 schwingt, da die Strahlung transversal zur Elektronenbahn ihren größten Wert erreicht.

Im direkten Widerspruch zu dieser Vorstellung fanden jedoch wir, daß am Pt und Cu [131]), also Spiegeln fester Metalle, aber auch am flüssigen Hg [132]), die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie ausgelösten Elektronen von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors unabhängig ist, und bald darauf konnten wir zeigen, daß das gleiche auch für eine K-Na-Legierung gilt, daß von einer Vorzugsstellung des in der Einfallsebene schwingenden elektrischen Vektors nicht mehr die Rede ist, sobald man im Gegensatz zu Elster und Geitel ultraviolettes statt sichtbares Licht benutzt [133]).

Hinzu kam ein anderes: Man ist gewohnt, den Elektronen im Atom Eigenschwingungen zuzuschreiben. Überträgt man diese Vorstellung auch auf die Elektronen des Photoeffekts, so war es selbstverständlich, daß Licht verschiedener Wellenlänge verschieden wirksam sein mußte. Die Zahl der Elektronen für die Einheit der absorbierten Lichtenergie erreicht für die Frequenz ein Maximum, bei der das erregende Licht und das angeregte Elektron in Resonanz sind, und man hatte zu erwarten, daß die Ausbeute an Elektronen bei wachsender Differenz zwischen Licht- und Elektronenfrequenz nach beiden Seiten des Spektrums abfällt, vorausgesetzt natürlich, daß die Eigenfrequenzen verschiedener lichtelektrischer Elektronen nicht so dicht beieinander liegen, daß sich die verschiedenen Resonanzkurven überlagern und die Maxima nicht hervortreten lassen.

Derartige Maxima der Lichtempfindlichkeit wurden in der Tat von einigen Autoren nachgewiesen [17, 45]), doch wurde ihr Vorhandensein von anderen, zum Teil am gleichen Material, mit nicht geringeren experimentellen Gründen bestritten [68, 96, 124]).

Der Ausweg aus dieser und der oben erwähnten Schwierigkeit lag nun unseres Erachtens darin, daß wir es in den lichtelektrischen Erscheinungen mit der Übereinanderlagerung zweier verschiedener Phänomene zu tun hatten, die wir als den „normalen“ und den „selektiven“ Photoeffekt unterschieden [138, 141]).

Im normalen Photoeffekt ist die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie abgespaltenen Elektronen von der Orien-

tierung des elektrischen Vektors **unabhängig**, und die Ausbeute steigt, bei einem oberen Grenzwert der Wellenlänge beginnend, im allgemeinen gleichmäßig mit wachsender Frequenz des erregenden Lichtes, etwa nach Art der Kurve N in der Fig. 9.

Der **selektive Photoeffekt** ist auf ein enges Wellenlängenintervall beschränkt. Er tritt nur auf, wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes eine **senkrecht** zur Metalloberfläche gerichtete Komponente besitzt, und die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie abgespaltenen Elektronen zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz des Lichtes ein sehr ausgesprochenes Maximum. Dies veranschaulicht die Kurve $N+S$ der schematischen Fig. 9, in der sich, wie dies stets der Fall ist, der selektive Effekt dem gleichzeitig vorhandenen normalen überlagert.

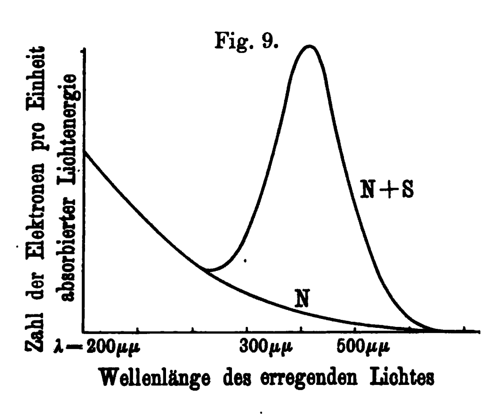


Fig. 9.

Man sieht aus der Fig. 9 ohne weiteres, daß man in einem Metall eine Vorzugsstellung des in der Einfallsebene schwingenden elektrischen Lichtvektors, wie sie **Elster** und **Geitel** an dem K–Na-Spiegel fanden, nur in dem Ausnahmefall beobachten kann, in dem man zufällig mit einer Wellenlänge arbeitet, bei der sich an dem bestrahlten Metall ein selektiver Effekt dem normalen überlagert, und daß verschiedene Beobachter mit gleicher experimenteller Sicherheit selbst an demselben Metall entweder ein Maximum oder einen kontinuierlichen Anstieg der spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilung auffinden konnten, je nachdem sie natürliches Licht zufällig mit schräger oder mit senkrechter Inzidenz benutzten. Natürlich stellen wir es weiteren Erfahrungen anheim, ob unsere Definitionen des normalen und des selektiven Photoeffektes zu weit oder zu eng gefaßt sind, ob beispielsweise jede selektiv auf bestimmte Spektralgebiete beschränkte Emission an eine bestimmte Orientierung des elektrischen Lichtvektors gebunden ist, ob der normale Photoeffekt ein einheitliches oder ein komplexes Phänomen ist usf. Für die bisher vor-

liegenden Beobachtungen erscheint sie uns in allen Fällen ausreichend und wir werden in den beiden folgenden Kapiteln die selektive und die normale Emission getrennt nach den angeführten Merkmalen behandeln.

Tabelle 1.

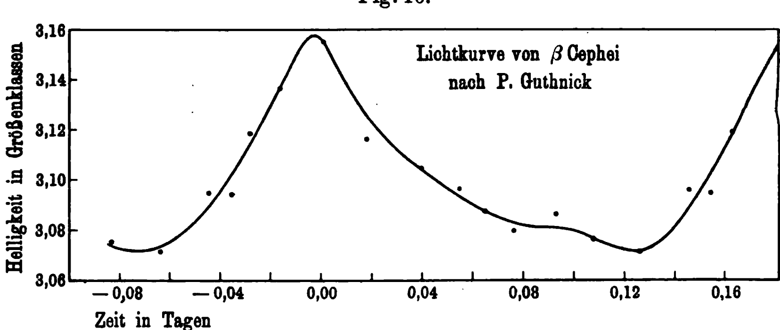
Lichtquelle	Lichtstärke		Photostrom in willkürlichem Maß	Differenz
	in Meterkerzen	in willkürlichem Maß		
Sonne	87 000	296,6	—	—
		219,4	222,5	— 3,1
		148,1	148,3	— 0,2
		73,8	74,2	— 0,4
Hg-Lampe	1 600	68,7	—	—
		50,2	51,6	— 1,4
		33,0	34,4	— 1,4
		17,0	17,2	— 0,2
Nernstlampe	12,8	64,0	—	—
		48,0	48,0	0
		31,3	32,0	— 0,7
		16,0	16,0	0
2 Volt-Glühlämpchen	0,021	155,2	—	—
		116,2	117,1	— 1,1
		78,2	78,9	— 0,7
		40,3	40,7	— 0,4
2 Volt-Glühlämpchen	0,0022	124,3	—	—
		94,0	94,2	— 0,2
		66,0	64,2	+ 1,8
	0,0006	34,5	34,1	+ 0,4

Vor der Hand muß jedoch ein überaus wichtiges Resultat besprochen werden, das für beide Arten der Emission in gleicher Weise gilt und von uns bisher stillschweigend vorausgesetzt wurde: Die Zahl der abgespaltenen Elektronen ist in aller Strenge der Intensität des erregenden Lichtes direkt proportional. Man verdankt dies Gesetz Hallwachs[65]) und vor allem Elster und Geitel. Letztere haben es jüngst in dem weiten Helligkeitsintervall zwischen 0,3 der Sonnenhelligkeit und $6 . 10^{-4}$ Meterkerzen geprüft[57]). Die Variation der Lichtstärke geschah mit Hilfe zweier Nicolschen Prismen, und die Zahlen der Tabelle 1

zeigen, mit welcher Genauigkeit das Proportionalitätsgesetz erfüllt ist. Die Messungen sind an kolloidalem Kalium ausgeführt, dessen Bedeutung für lichtelektrische Versuche ebenfalls zuerst von Elster und Geitel erkannt ist, und sie beziehen sich fast ausschließlich auf dessen selektiven Effekt.

Auf dieser strengen Proportionalität zwischen Lichtintensität und lichtelektrischem Strom beruht die Anwendbarkeit des Photoeffekts für die Zwecke der Photometrie und durch die andauernden Bemühungen Elsters und Geitels sind hier *wohl* bereits alle grundsätzlichen technischen Schwierigkeiten behoben. Insbesondere ist es Elster und Geitel gelungen, durch geeignete Vorsichtsmaßregeln die strenge Proportionalität auch für den Fall

Fig. 10.



zu erhalten, daß man statt des primären Elektronenstroms einen durch diesen ausgelösten, um das Hundert- und Mehrfache größeren Stoßionisationsstrom in einem verdünnten Edelgase mißt[57]).

Man hat in einer Zelle von der Form der Fig. 7 — abgesehen von der Herstellung des geeigneten Gasdruckes, z. B. Argon von 0,5 bis 1,0 mm — lediglich Schutzringe anzubringen, die das allmähliche Überfließen elektrischer Ladungen von den Elektroden auf die Außen- und Innenfläche der Glaskugel verhindern. Es genügen Ringe aus Staniol oder chemisch niedergeschlagenem Silber, doch dürften Blechringe aus eingeschmolzenem Platin auf die Dauer am sichersten wirken.

Die lichtelektrische Photometrierung nach Elster und Geitel[44, 55]) stellt ein Meßprinzip dar, das sehr vielseitiger Anwendung fähig ist. Als Beispiele von besonderer Wichtigkeit erwähnen wir ein ganz ausgezeichnetes selbsttätiges Registrierphotometer von P. P. Koch[91]) zur Ausmessung photographischer Platten, sowie ein Sternphotometer, das P. Guthnick[63]) jüngst

konstruiert hat und mit dem er an einem 30 cm-Refraktor Sterne bis herab zu mindestens sechster Größe zu messen vermag. Die Fig. 10 zeigt die Lichtkurve von β-Cephei, eines spektroskopischen Doppelsterns, für den Guthnick durch seine Messungen eine sehr geringe Helligkeitsschwankung von einer etwa $4^1/_2$ stündigen Periode entdeckt hat. Die Ordinate der Figur enthält die Helligkeit in Größenklassen, die Abszisse die Zeit in Tagen. Die maximale Schwankung beträgt nur 0,086 Größenklassen, d. h. etwa 8 Proz. der Gesamthelligkeit, und diese Kurve zeigt besser als viele Worte, welche Genauigkeit ein lichtelektrisches Photometer bei sachkundiger Anwendung zu liefern vermag [vgl. auch [51, 56, 116, 171])].

Von anderen bisher gemachten Anwendungen des lichtelektrischen Photometers erwähnen wir Beobachtungen über das Abklingen phosphoreszierender Substanzen [108]), über die Absorptionsspektren verschiedener Gase [69]) und die Messung optischer Eigenschaften von Metallen.

Betreffs numerischer Angaben über die absoluten Empfindlichkeiten und deren Verteilung auf die verschiedenen Spektralgebiete müssen wir auf die folgenden Kapitel verweisen, insbesondere auf die Zahlen der Seiten 25—26.

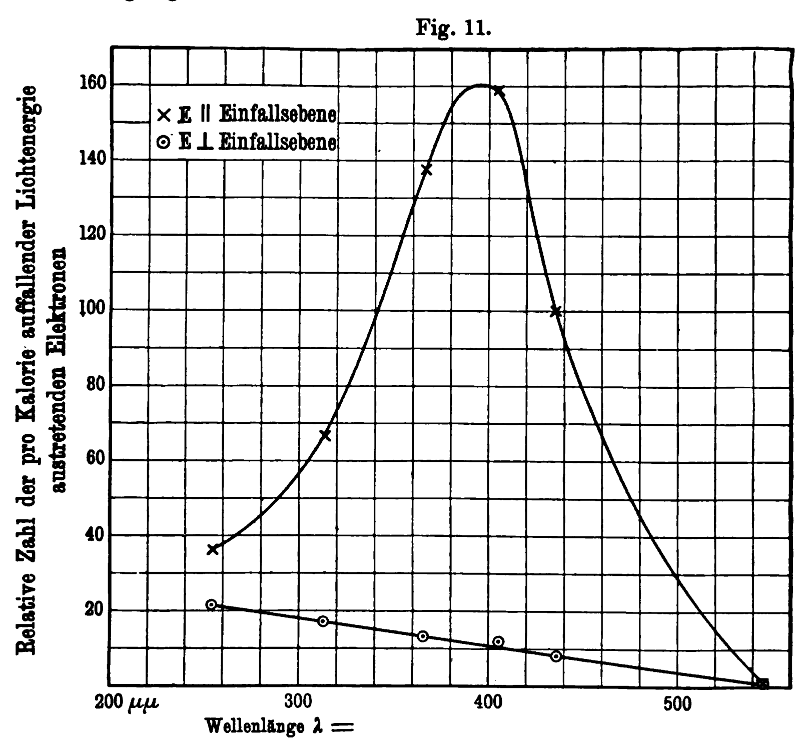
Viertes Kapitel.

Der selektive Photoeffekt der Metalle.

Der selektive Photoeffekt läßt sich am einfachsten an einem Spiegel einer flüssigen K-Na-Legierung nachweisen. Er überlagert sich an dieser der sehr viel geringeren normalen Emission im Wellenlängenintervall von etwa 250 bis 550 $\mu\mu$. Man bestimmt die Zahl der Elektronen, die im polarisierten Licht bei einem von Null verschiedenen Einfallswinkel φ pro Einheit der Lichtenergie das Metall verlassen. Und zwar genügt es, wie wir später sehen werden, vorläufig den Photostrom pro Einheit der auffallenden Lichtenergie oder die „lichtelektrische Empfindlichkeit“ in einem willkürlichen Maßstab als Funktion der Wellenlänge zu messen. Man erhält so [136]) z. B. für $\varphi = 60^0$ die mit $\times$ gezeichnete Kurve der Fig. 11, falls der elektrische Vektor parallel zur Einfallsebene des Lichtes schwingt, also eine stark selektive

Emission mit einem scharfen Maximum bei $\lambda = 390\,\mu\mu$. Leider schneidet die Kurve in diesem Klischee am ultravioletten Ende des selektiven Effektes ab, es fehlt der unterhalb $\lambda = 254\,\mu\mu$ folgende abermalige Anstieg, der dem dem selektiven Effekt untergelagerten normalen Effekt angehört. Doch kann man auch so den normalen Effekt zur Anschauung bringen, sobald man die Schwingungsebene des elektrischen Vektors um 90° verdreht: Man

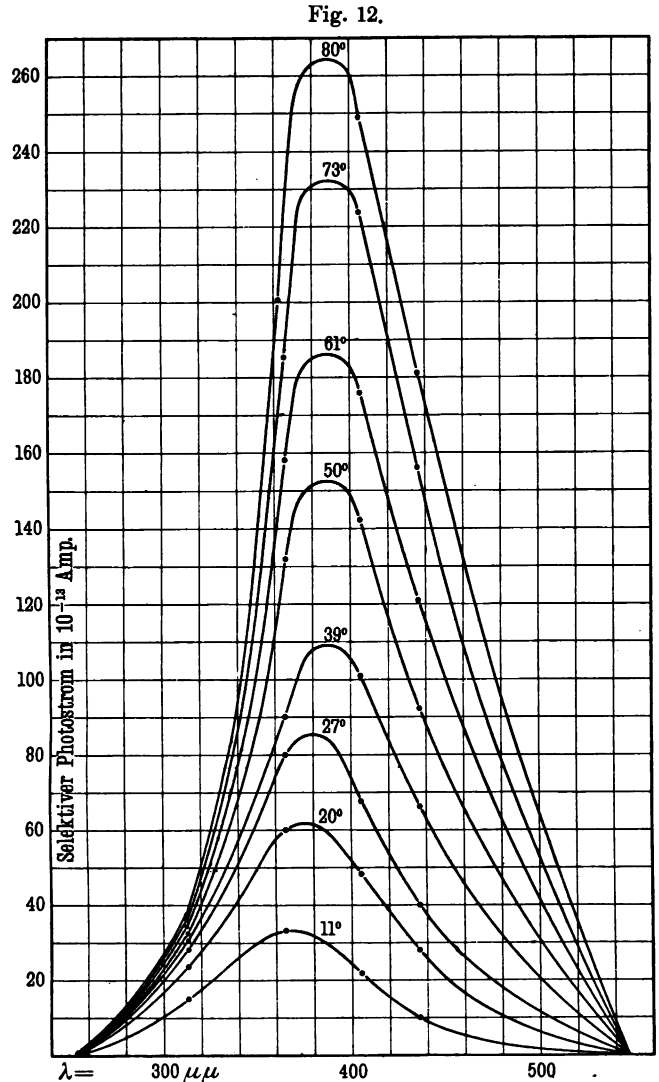
Fig. 11.



erhält die durch ⊙ gezeichnete Kurve, den normalen Anstieg ohne Andeutung des selektiven Effektes, weil dem elektrischen Vektor jetzt die zur Metalloberfläche senkrecht gerichtete Komponente fehlt. Daß die Punkte bei $\lambda = 254\,\mu\mu$ nicht in beiden Kurven zusammenfallen, liegt lediglich daran, daß die Werte der Ordinate auf gleiche a u f f a l l e n d e, statt auf gleiche a b s o r b i e r t e Lichtenergie bezogen sind, und mehr von dem einfallenden Licht absorbiert wird, wenn der elektrische Vektor parallel statt senkrecht zur Einfallsebene schwingt.

Der ganze Verlauf des selektiven Effektes erinnert in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes aus-

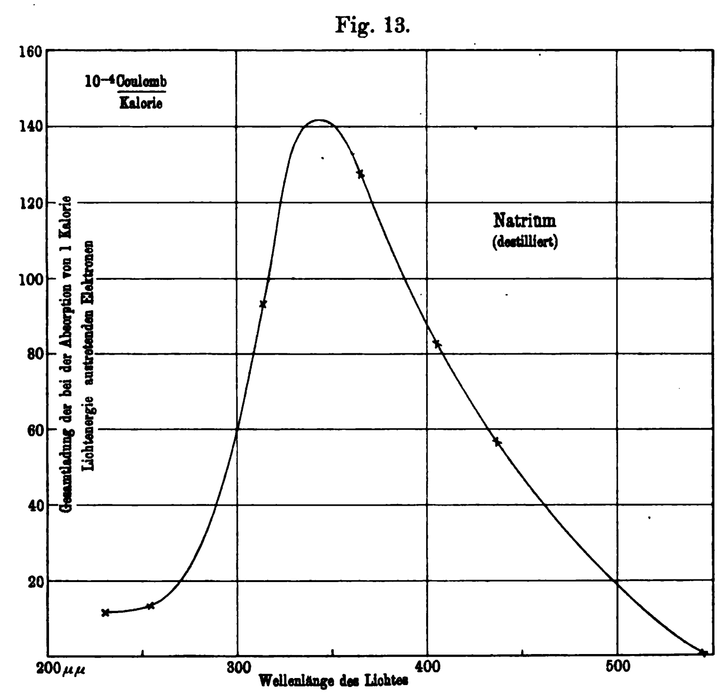
Fig. 12.



gesprochen an eine Resonanzkurve, und zwar wird das Maximum verglichen mit dem gleichzeitig vorhandenen normalen Effekt, um so schärfer, je größer der Einfallswinkel des Lichtes gewählt

wird. Dabei steigt sicher die Zahl der pro Einheit der absorbierten Lichtenergie in der selektiven Emission abgespaltenen Elektronen beträchtlich; in erster Annäherung etwa nach Art der Fig. 12, der ein recht rohes graphisches Subtraktionsverfahren zugrunde liegt[188]). Doch lassen sich einwandfreie Messungen, die in mehrfacher Hinsicht wichtig sind, erst ausführen, wenn die optischen Konstanten der Legierung bekannt sind. Statt des polarisierten genügt häufig natürliches Licht zum Nach-

Fig. 13.



weis des selektiven Effektes, unter schräger Inzidenz an einer spiegelnden, unter beliebigen an einer rauhen Oberfläche. Man erhält dann ein Kurvenbild, das sich aus einer graphischen Addition der beiden Kurven ergibt, die für die polarisierten Komponenten einzeln in die Fig. 11 eingetragen waren, also einem Kurvenzug, der der Linie $N + S$ unserer schematischen Fig. 9 entspricht.

Auf diese Weise ist ein selektiver Effekt an Rb, K[137]), Na, Li[144]) und an einigen Legierungen nachgewiesen. Für K und Na

ist die Zahl der Elektronen sowohl für die Einheit der auffallenden, wie auch der absorbierten Lichtenergie gemessen, und zwar im absoluten Maß. Einige der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Wellenlänge	Gesamtladung der von 1 cal					
	auffallender			absorbierter		
	Lichtenergie von K ausgesandten Elektronen					
$\mu\mu$	10^{-4} Coul./cal			10^{-4} Coul./cal		
546	0,02	0,10	0,28	0,37	0,20	0,41
436	4,93	10,9	12,3	50,5	49,5	49,8
405	4,07	9,7	11,0	45,8	45,2	44,7
365	2,39	6,54	5,05	25,8	23,3	25,4
313	1,10	1,48	3,34	4,72	3,53	3,71
254	1,68	0,40	4,26	1,33	1,26	1,22
230	1,21	—	—	1,25	—	—

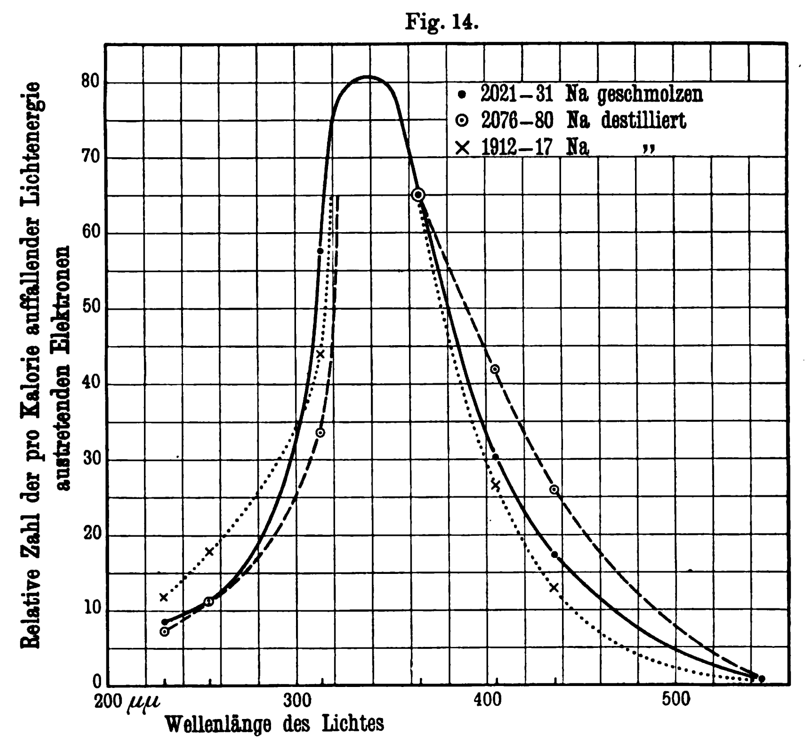
Tabelle 3.

Wellenlänge	Gesamtladung der von 1 cal auffallender Lichtenergie an Na ausgelösten Elektronen			Gesamtladung der von 1 cal absorbierter Lichtenergie an Na ausgelösten Elektronen		
$\mu\mu$	10^{-4} Coul./cal			10^{-4} Coul./cal		
546	>0	—	—	0,23	1,25	12,3
436	5,5	6,10	6,45	56,2	51,8	52,6
405	9,6	10,8	10,4	82,3	86,5	69,0
365	17,4	18,9	18,0	128,0	145,0	98,5
313	19,7	18,6	18,4	92,7	138,0	97,2
254	6,8	7,53	7,97	13,6	52,1	50,5
230	4,0	5,05	5,32	11,5	38,7	61,0

Sie geben das Maximum des selektiven Effektes für K bei $\lambda \sim 436\,\mu\mu$, für Na bei $\lambda \sim 340\,\mu\mu$ und zeigen gleichzeitig, daß die Versuche, die auf gleiche auffallende und die auf gleiche absorbierte Lichtenergie bezogen sind, zu wesentlich gleichen Ergebnissen führen, weil das optische Reflexionsvermögen der Metalle in dem fraglichen Wellenlängenintervall, verglichen mit der Elektronenemission, keine merklich selektiven Werte besitzt. In der Fig. 13 ist ein Beispiel für den selektiven Photoeffekt des

Na graphisch dargestellt, in dem die Zahl der Elektronen auf die Kalorie absorbierter Lichtenergie bezogen ist [149]). Die Fig. 14 hingegen ist auf gleiche auffallende Lichtenergie berechnet, und zwar nach älteren Versuchen in willkürlichem Maß. Der Typ der für das Metall charakteristischen Kurven ist, wie man sieht, trotz mancher Abweichungen im einzelnen stets reproduzierbar.

Fig. 14.



Für Rb und Li liegen bisher nur Versuche vor, in denen die Zahl der Elektronen in willkürlichem Maße auf die Einheit auffallender Lichtenergie bezogen ist. Ihre Resultate sind an zwei Beispielen in den Fig. 15 und 16 dargestellt.

An Cäsium ist noch kein selektiver Effekt beobachtet, vermutlich, weil das bisher untersuchte Metall nicht frei von fremden Beimengungen (? einer Cs-Wasserstoffverbindung) zu erhalten war. Desgleichen ist außerhalb der Alkaligruppe noch bei keinem Metall ein selektiver Photoeffekt sicher nachgewiesen. Vielleicht besitzt Barium ein selektives Gebiet bei $\lambda \sim 280\,\mu\mu$, aber die Deutung

Fig. 15.

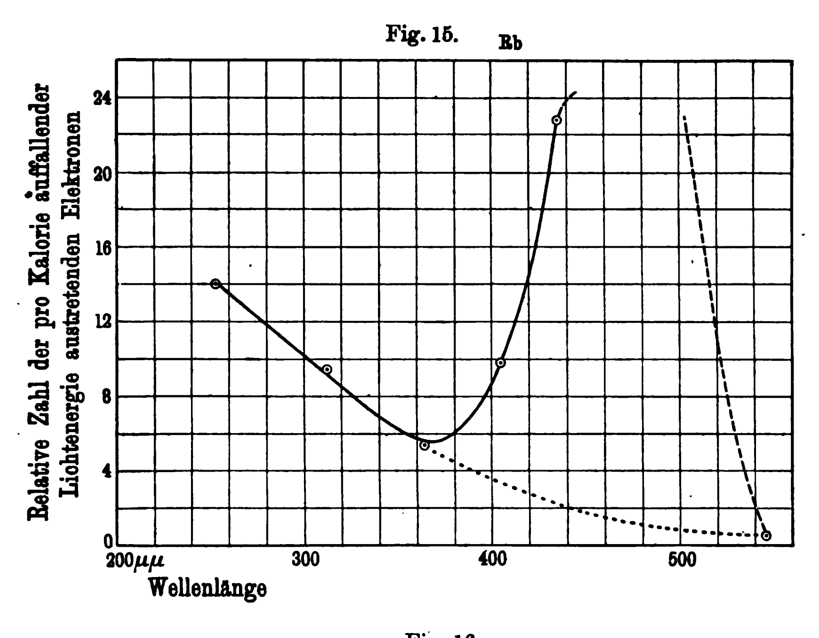
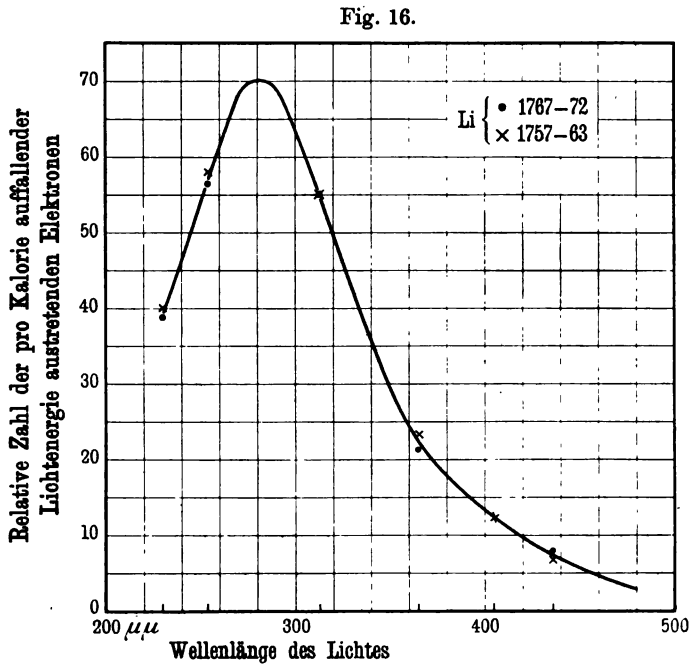

Rb
Relative Zahl der pro Kalorie auffallender Lichtenergie austretenden Elektronen
24
20
16
12
8
4
0
200μμ
300
400
500
Wellenlänge

Fig. 16.


Li { • 1767—72
× 1757—63
Relative Zahl der pro Kalorie auffallender Lichtenergie austretenden Elektronen
70
60
50
40
30
20
10
0
200 μμ
300
400
500
Wellenlänge des Lichtes

des dort beobachteten Maximums ist neuerdings zum mindesten fraglich geworden [143, 148]).

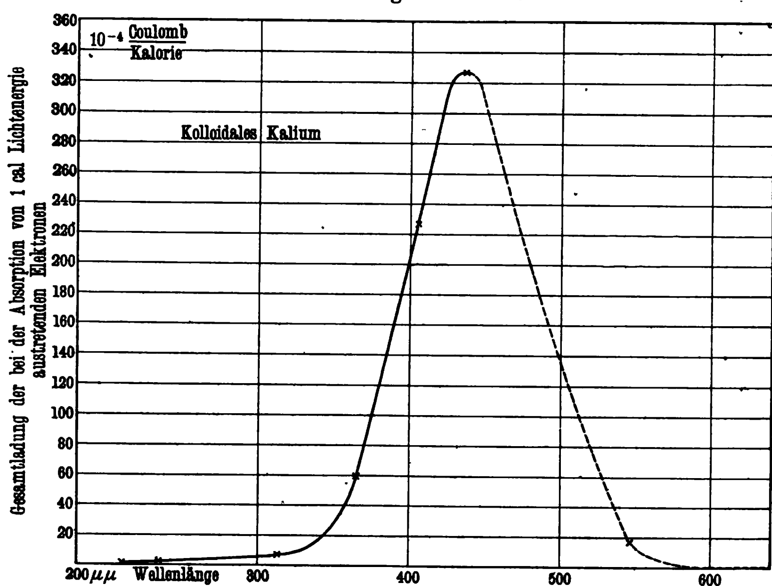
Man erhält von der spektralen Verteilung des selektiven Effektes zweifellos ein richtigeres Bild, wenn man längs des Spektrums die Zahl der Elektronen nicht pro Kalorie auffallender, sondern absorbierter Lichtenergie bestimmt. Doch darf man nicht außer acht lassen, daß auch die im zweiten Fall gemessenen Kurven stets nur die Zahl der Elektronen angeben, die bei der Erregung durch Licht verschiedener Wellenlänge das Metall verlassen, nicht die Zahl derer, die wirklich vom Licht angeregt werden, ohne den Weg bis zur Oberfläche des Metalles zurücklegen zu können. Dieser durch Absorption verloren gehende Bruchteil der Elektronen wird sogar für die einzelnen Wellenlängen ein verschiedener sein, sei es, daß die Eindringungstiefe des Lichtes mit der Farbe variiert, sei es, daß überdies auch die Geschwindigkeit und mit ihr der Absorptionskoeffizient der Elektronen von der Wellenlänge abhängt. Eine Kenntnis der optischen Konstanten des bestrahlten Metalles und des Absorptionskoeffizienten der angeregten Elektronen wird wohl später die Größe der Absorptionsverluste für die verschiedenen Lichtfrequenzen berechnen lassen; der Weg wird im folgenden Kapitel bei der analogen Schwierigkeit im normalen Photoeffekt kurz skizziert. Sicherer ist es jedoch wohl, die Frage experimentell zu entscheiden und zu versuchen, das Licht in Metallschichten so geringer Dicke oder in Metallteilchen von so kleinen Dimensionen zur Absorption zu bringen, daß alle angeregten Elektronen auch aus der Metalloberfläche entweichen können [142]). Eine Annäherung an diesen Grenzfall glauben wir in der kolloidalen, lebhaft gefärbten Modifikation zu erhalten, die man durch Destillation der Metalle oder noch besser nach Elster und Geitel [50]) durch eine Zersetzung ihrer Hydrüre mittels Kathodenstrahlen herstellt.

Es genügt, das Alkalimetall einige Sekunden als Kathode einer Glimmentladung in H_2 zu benutzen und den H_2 hinterher wieder wegzupumpen.

Die Tabelle 4 gibt einige Zahlen für K und Na, während zwei dieser Meßreihen in den Fig. 17 und 18 graphisch eingetragen sind.

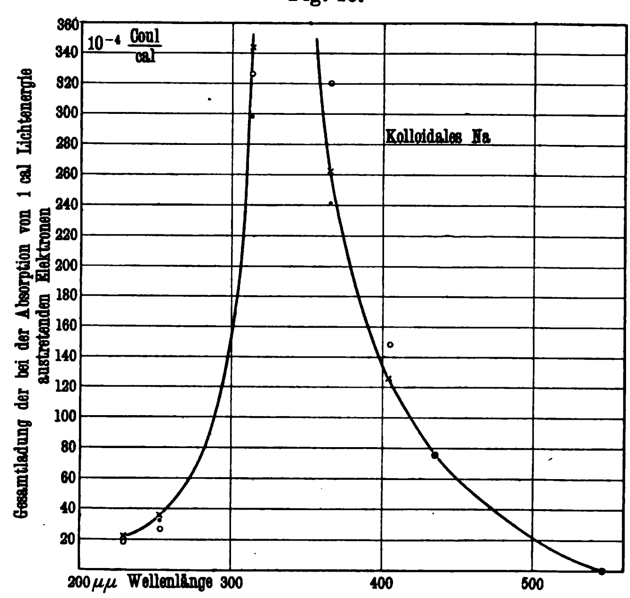
In der Tat gibt die kolloidale Modifikation pro Kalorie absorbierter Lichtenergie eine erheblich gesteigerte Ausbeute an Elektronen, nämlich in der Mitte des Resonanzgebietes so-

Fig. 17.



10^{-4} Coulomb / Kalorie
Kolloidales Kalium
Gesamtladung der bei der Absorption von 1 cal Lichtenergie austretenden Elektronen
360
340
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
200 $\mu\mu$
Wellenlänge
300
400
500
600

Fig. 18.



10^{-4} Coul / cal
Kolloidales Na
Gesamtladung der bei der Absorption von 1 cal Lichtenergie austretenden Elektronen
360
340
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
200 $\mu\mu$
Wellenlänge
300
400
500

wohl am K wie Na über 350 . 10^{-4} Coul./cal gegenüber 50 bzw. 140 . 10^{-4} Coul./cal an den kompakten Metallen. Gleichzeitig erhalten wir Resonanzkurven von einer Schärfe, wie sie bislang in unpolarisiertem Licht nicht beobachtet waren. Am K (Fig. 18) ist der Abfall des selektiven Effektes bis an $\lambda = 230\,\mu\mu$ zu verfolgen, und dort beträgt in der Fig. 17 der normale Effekt nur 1,3 . 10^{-4} Coul./cal, so daß man seine Erhebung über die Abszisse kaum erkennen kann. Am Na (Fig. 18) reichen die Messungen nicht ganz bis zur kurzwelligen Grenze des selektiven Gebietes, aber auch hier übersteigt der selektive Effekt den normalen um ein sehr Erhebliches, und es scheint fast nach dem steilen Anstieg der Kurven zu beiden Seiten des Maximums, daß die Zahl der Elektronen pro Kalorie absorbierter Lichtenergie in der Mitte des Resonanzgebietes noch über 350 . 10^{-4} Coul./cal hinausgeht [149]).

Tabelle 4.

Wellen-länge	Gesamtladung der von 1 cal absorbierter Lichtenergie an kolloidalem Metall ausgelösten Elektronen							
$\mu\mu$	Kalium 10^{-4} Coul./cal					Natrium 10^{-4} Coul./cal		
546	5,16	3,25	20,0	16,5	6,5	0,51	0,44	0,69
436	312,0	321,0	326,0	328,0	345,0	75,0	74,2	76,0
405	217,0	282,0	226,0	226,0	236,0	125,0	126,0	148,0
365	53,2	92,8	72,5	59,0	59,6	241,0	262,0	320,0
313	6,4	10,3	10,8	7,2	9,3	298,0	343,0	326,0
254	1,5	3,85	3,3	2,1	3,9	32,3	34,7	26,3
230	1,35	—	4,0	1,3	3,2	21,3	22,1	18,3

Wir glauben, daß diese Messungen an den kolloidalen Metallen einen großen Teil der Absorptionsverluste vermeiden und einem Bilde von der wahren spektralen Verteilung der selektiven Emission näher kommen. Wir halten es jedoch für wahrscheinlich, daß sich die Ausbeute an Elektronen pro Kalorie des erregenden Lichtes durch systematische Variation der Versuchsbedingungen noch steigern lassen wird. Die hier mitgeteilten Zahlen bilden nur einen ersten Versuch, die Größenordnung zu ermitteln.

Entnimmt man aus den Fig. 13 bis 18 die Wellenlänge λ_s, für welche der selektive Photoeffekt sein Maximum erreicht, oder das einfallende Licht mit der Frequenz der Elektronen in Resonanz steht, so gelangt man zu folgender Tabelle 5:

Tabelle 5.

Metall	λ_s = Resonanz-Wellenlänge	r = Atomradius	$\frac{\lambda_s}{r}$ · const
Rubidium	etwa 480 $\mu\mu$	$2{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm	1,88
Kalium	435 $\mu\mu$	2,37	1,83
Natrium	340 $\mu\mu$	1,90	1,79
Lithium	280 $\mu\mu$	1,57	1,79

Die Sicherheit dieser Zahlen dürfte zunächst etwa $\pm 10\,\mu\mu$ oder 2 bis 3 Proz. nicht überschreiten, da nur wenige Punkte der Kurven bekannt sind und verschiedene Kurven für das gleiche Metall noch Abweichungen aufweisen, die außerhalb der Versuchsfehler liegen und ihrer Ursache nach noch nicht aufgeklärt sind. Trotzdem kann man den Zahlen eine sehr auffällige Beziehung zum Radius der Atome entnehmen: ihm scheint die Eigenwellenlänge des selektiven Photoeffektes direkt proportional zu sein, wie die dritte und vierte Spalte der Tabelle 5 beweisen. Ein solcher Zusammenhang macht es wahrscheinlich, daß die Elektronen, die wir im selektiven Photoeffekt beobachten, eine periphere Lage auf der Oberfläche des Atomes besitzen, in der auch unsere üblichen Vorstellungen die chemischen Valenzelektronen annehmen. Für die Berechtigung dieser Auffassung spricht sehr der große Einfluß, den chemische Vorgänge auf die Erscheinung des selektiven Photoeffektes ausüben. Legiert man z. B. K mit Hg in einer Konzentration von 2,5 Atomprozenten K, so erhält man ein flüssiges Amalgam, das wahrscheinlich aus einer Lösung von KHg_9 in Hg besteht. Reines Hg ist erst mit Licht von einer Wellenlänge kleiner als etwa 280 $\mu\mu$ erregbar, das Amalgam hingegen bis weit ins Sichtbare hinein, so daß man die Lichtempfindlichkeit des Amalgams dem K zuschreiben muß. Aber dies K zeigt durchaus nicht den bekannten selektiven Effekt, sondern eine normale Emission, einen kontinuierlichen Anstieg unabhängig von der Orientierung des elektrischen Vektors, wie aus den Zahlen der Tabellen 6 und 12 und der Fig. 25 hervorgeht. Für die flüssigen Amalgame von Na sowie Rb und Cs gilt das gleiche [137]).

Eine Bindung der Alkalimetallatome mit vielen Hg-Atomen in einem großen Molekül läßt den selektiven Effekt des K bei $\lambda \sim 436\,\mu\mu$ verschwinden. Wahrscheinlich hat auch das KHg_4-

Molekül einen selektiven Effekt, der aber bei erheblich höheren Frequenzen zu suchen ist. Denn erstens zeigt das Beispiel der KNa-Legierung in Fig. 11, daß auch Verbindungen einen einheitlichen selektiven Effekt besitzen können, und zweitens kann man tatsächlich Hg-ärmere K-Verbindungen herstellen (vielleicht KHg_2), die einen deutlichen selektiven Effekt besitzen, der gegen den des reinen K um etwa 50 $\mu\mu$ zum Ultravioletten verschoben ist[139]) (vgl. Fig. 19). Eine noch größere Verschiebung, nämlich um etwa 120 $\mu\mu$, ließ sich an einer K–Tl-Legierung beobachten, während Verbindungen mit Pb, Bi, Sb und P oberhalb von $\lambda = 254\,\mu\mu$ keinen selektiven Effekt mehr gezeigt haben[140]).

Tabelle 6. Flüssiges K-Amalgam.

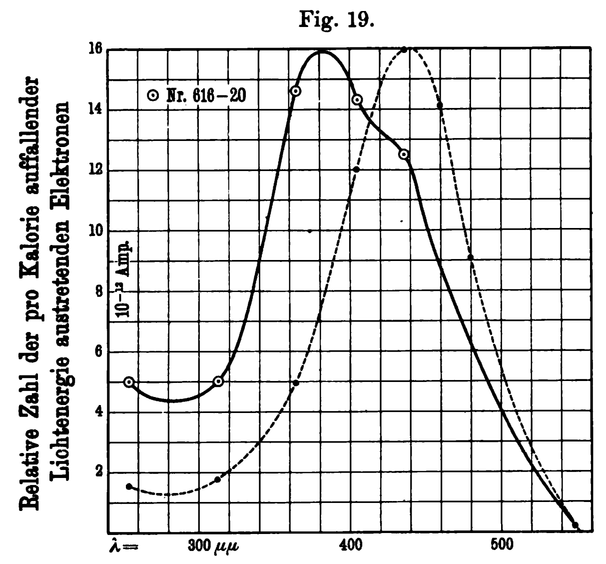
Wellenlänge λ	Zahl der Elektronen pro Einheit der auffallenden Lichtenergie in willkürlichen Einheiten	
	Einfallswinkel des Lichtes $= 60^0$	Einfallswinkel des Lichtes $= 70^0$
436 $\mu\mu$	0,6	0,67
405	4,75	5,12
365	25,4	18,6
313	52	44
254	77,5	96,5

Genauere Untersuchungen begegnen zunächst noch der Schwierigkeit, daß die Mehrzahl der K-Legierungen schwer schmelzbar ist und beim Erstarren kristallinische Gemenge verschiedener Zusammensetzung ergeben, die man nur schwer durch Fraktionieren und dergleichen trennen kann.

Allgemein scheint in Legierungen der selektive Effekt des unedleren Metalles um so weiter nach kürzeren Wellenlängen verschoben zu werden, je größer der chemische Abstand beider Komponenten im periodischen System ist. Nach neueren Versuchen erhöht jedoch nicht nur direkte chemische Bindung die Eigenfrequenz des selektiven Photoeffektes, es gewinnt vielmehr den Anschein, als ob schon ein ganz oberflächlicher Zusammenhang des Metalles mit stark elektronegativen Substanzen Kraftwirkungen auf die Elektronen auszuüben und ihre Frequenz zu vergrößern vermag: So ergibt eine kurze Berührung von blankem K mit einem elektronegativen Gase, am einfachsten Sauerstoff,

eine oberflächliche Schicht, die nach ihrem ganzen Verhalten als eine Suspension kolloidalen Kaliums in einem K-Oxyde gedeutet werden muß. Hierfür spricht die Farbe der Oberfläche, das Fehlen jedes Photoeffektes oberhalb $\lambda \sim 254\,\mu\mu$ an den eigentlichen Oxyden, die sich bei längerer Einwirkung des O_2 auf K bilden, vor allem eine Ausbeute an Elektronen, die mit einem Maximum von etwa $240 \cdot 10^{-4}$ Coul./cal den höchsten am kolloidalen Metall (Tabelle 2) beobachteten Werten kaum nachsteht. Die Verteilungskurve des selektiven Effektes ist von außerordentlicher Schärfe,

Fig. 19.



Punktierte Kurve: reines K;
ausgezogene Kurve: KHg_2 mit Beimengungen von K.

aber sie ist, wie die Tabelle 7 und die Fig. 20 aufs deutlichste zeigen, um etwa $30\,\mu\mu$, d. h. 7 Proz., in Richtung höherer Frequenzen verschoben, und zwar, wie Kontrollversuche im „schwarzen Körper“ (S. 10) ergaben, unabhängig davon, ob man die Zahl der Elektronen auf auffallende oder absorbierte Lichtenergie bezieht [152]).

Diese in hohem Grade selektiv lichtelektrisch empfindlichen Kalium-Sauerstoff-Oberflächen sind nicht beständig. Die Farben verblassen und die Elektronenausbeute geht zurück, und zwar spontan im Verlauf von Stunden, bei Bespülen mit Wasserstoff schon in wenigen Minuten (vgl. Tabelle 8).

Fig. 20.

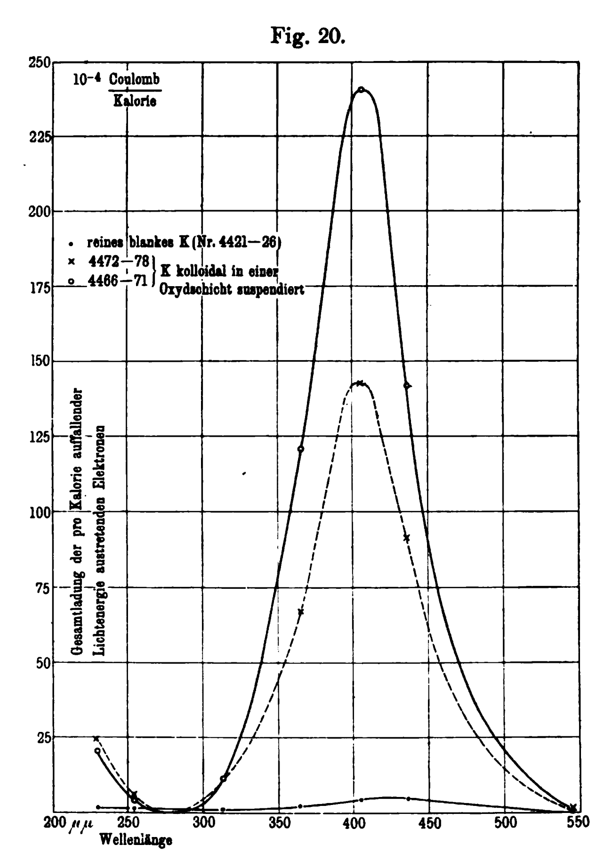


Tabelle 7. **Gesamtladung der von 1 Cal auffallender Lichtenergie im Vakuum ausgelösten Elektronen in 10^{-4} Coul.**

Wellen-länge $\mu\mu$	Druck der vorher vorhandenen O_2-Atmosphäre in 10^{-2} mm Hg				
	0	15	50	70	85
230	1,21	8,16	20,5	27,6	20,8
254	1,68	4,61	8,91	6,30	4,09
313	1,10	5,5	9,05	6,85	11,8
365	2,39	—	36,6	56,7	121
405	4,07	31,3	51,2	192	240
436	4,93	25,7	40,7	143	142
546	0,02	1,32	4,28	2,96	—
Farbe der Oberfläche	silberweiß kristallinisch	keine merkliche Änderung	schwärzlich glänzend	tief stahlblau	desgleichen, aber dunkler

Tabelle 8. Gesamtladung der von 1 Cal auffallender Lichtenergie im Vakuum ausgelösten Elektronen in 10^{-4} Coul.

Wellenlänge $\mu\mu$	Oberflächenfarbe spontan verblaßt in		Durch Luft wieder schwarzviolett gefärbt	Oberflächenfarbe durch Zusatz von H_2 verblaßt		
	etwa 17 Stdn.	etwa 15 Stdn.		$8 \cdot 10^{-1}$ mm einige Min.	$3 \cdot 10^{-1}$ mm 20 Min.	$7 \cdot 10^{-1}$ mm 15 Stdn.
230	18,1	3,98	13,3	13,1	6,07	5,82
254	14,5	2,90	3,93	12,0	6,25	6,65
313	7,21	5,15	5,78	11,3	5,95	6,02
365	14,9	10,0	28,8	22,2	15,0	10,6
405	30,8	39,9	59	56,0	49,0	57,7
436	37,8	69,9	44,5	67,0	62,1	99,5
546	1,00	3,52	1,12	2,57	5,97	4,02
579	—	3,23	0,89	1,40	5,05	3,48

In beiden Fällen stellt sich stets wieder die Verteilungskurve her, die man an reinem K beobachtet, also mit einem Maximum bei $\lambda \sim 436\ \mu\mu$, aber die Zahl der Elektronen ist erheblich größer, wahrscheinlich weil die deutlich feinmattierte Struktur der Oberfläche das Entweichen der Elektronen durch Verringerung der Absorptionsverluste begünstigt. Die Versuche sind leicht zu reproduzieren, analog dem O_2 wirken auch andere elektronegative Atome, z. B. J und S, und der Einfluß derartiger Bestandteile, die bei der Herstellung der Metallflächen „im Vakuum“ in Spuren anwesend waren, vermag manche der Abweichungen zu erklären, die man an den Kurven verschiedener Flächen des gleichen Metalles im einzelnen trotz ihrer prinzipiellen Gleichheit beobachtet. Möglich bleibt natürlich auch, daß selbst das stets im Restgase des „Vakuums“ anwesende H_2 die Lage des beobachteten Maximums mitbestimmt und daß der gänzliche Ausschluß allen Wasserstoffes das Maximum noch weiter in Richtung längerer Wellen verschieben würde. Doch fehlt einer solchen Vermutung zunächst noch jeder experimentelle Anhalt.

Schließlich haben wir noch zwei Untersuchungen zu erwähnen, die zunächst nur zu negativen Resultaten geführt haben:

Die erste betrifft den Einfluß der Wärmebewegung des Atomes auf seine selektive Elektronenemission. K–Na-Legierungen haben im festen und flüssigen Zustande keinen Unterschied in der Verteilungskurve erkennen lassen und eine Abkühlung von K–Na und

K hat bis herab zu -180^0 nicht die erwartete Wirkung, nämlich eine Verminderung der spektralen Breite des Effektes, hervorgerufen.

Die zweite Untersuchung galt der Frage, ob die Proportionalität zwischen der Zahl der Elektronen und der Energie des Lichtes durch einen Übergang zu kleinen Belichtungszeiten aufgehoben werden kann, eine Erscheinung, die zu erwarten wäre, falls zur Ansammlung der Elektronenenergie eine meßbare Zeit erforderlich ist. Doch haben Versuche von Elster und Geitel[54]) bis herab zu Belichtungszeiten von $1{,}7 \,.\, 10^{-4}$ sec, sowie von Marx und Lichtenecker[114]) bis zu $1{,}5 \,.\, 10^{-7}$ sec kein positives Resultat gehabt, was vielleicht auch nicht verwunderlich ist, da ja in 10^{-7} sec noch immer 10^8 Lichtschwingungen ($\lambda = 300\,\mu\mu$) enthalten sind, und selbst die am wenigsten gedämpften Elektronen der schärfsten bekannten Spektrallinien erst 10^6 Schwingungen auszuführen vermögen.

Angesichts aller bisherigen Beobachtungen kann es wohl als gesichert gelten, daß der selektive Photoeffekt ein Resonanzphänomen darstellt, in dem Elektronen, die im festen und flüssigen Metall eine Eigenfrequenz besitzen, durch das einfallende Licht zum Mitschwingen angeregt werden. Die Dämpfung dieser Elektronenschwingung muß recht erheblich sein, da sich das Frequenzintervall, in dem wir die selektive Emission beobachten, zur Frequenz des Resonanzmaximums verhält wie 1 : 3 oder gar wie 1 : 2. Es sind also breite Banden, vergleichbar den ultraroten Ionenschwingungen der längsten Rubensschen Reststrahlen, für die das gleiche Verhältnis am NaCl zu etwa $^1/_2$ und am KBr zu etwa 0,4 bestimmt ist*). Im optischen Verhalten der Metalle haben sich diese Elektronen noch nicht nachweisen lassen, die Gebiete des selektiven Photoeffektes fallen zwar mit Gebieten hoher optischer Reflexion zusammen, ohne jedoch durch ausgeprägte Singularitäten des Reflexionsvermögens kenntlich zu sein. Auch ist die Dispersion der Alkalimetalle noch nicht ausführlich genug bekannt, um zu entscheiden, ob sich unter den Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen, die zur Wiedergabe des Dispersionsverlaufes erforderlich sind, eine Gruppe befindet, die mit der Frequenz des selektiven Photoeffektes zusammenfällt. Wohl aber

*) H. Rubens, Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin, Heft 28, 513 (1913).



scheint ein Zusammenhang zwischen der Frequenz der Photoelektronen und der Frequenz der Atome zu bestehen, deren Schwingungen man, falls die Atome geladen sind, durch die ultraroten Reststrahlen, sonst aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Kompressibilität und aus dem Schmelzpunkt bestimmen kann. Die Tabelle enthält statt der Frequenzen die diesen entsprechenden Wellenlängen λ_r' und λ_r'', die man nach den beiden letzten der angeführten Methoden berechnet hat. Auf optischem Wege (Reststrahlen) hat sich ja leider bis heute bei keinem Metall die ultrarote Ionenschwingung nachweisen lassen, da das Reflexionsvermögen für die in Betracht kommenden kleinen Frequenzen fast ausschließlich durch die freien oder Leitungselektronen bedingt wird.

Tabelle 9.

Metall	Atomgewicht	Eigenwellenlänge des selektiven Photoeffekts	Eigenwellenlänge der ultraroten Ionenschwingung, berechnet		
			aus der Kompressibilität	aus dem Schmelzpunkt	nach Formel (3)
	A	λ_s	λ_r'	λ_r''	λ_r
Li	6,98	280 $\mu\mu$	31,2 μ	27,8 μ	31,6 μ
Na.	22,9	340	68,0	68,4	69,5
K	38,9	435	119	116	116
Rb	84,9	480	183	192	188

In der dritten Spalte der Tabelle 9 stehen die beobachteten Eigenwellenlängen des selektiven Photoeffektes und in der fünften eine berechnete Wellenlänge

$$\lambda_r = \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{m}} \cdot \lambda_s = 42{,}8 \sqrt{A} . \lambda_s \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

wenn m die Masse des Elektrons, M die des Atoms und A das Atomgewicht bezeichnet. Die Übereinstimmung von λ_r mit λ_r' und λ_r'' ist bemerkenswert, die Beziehung ist von Haber[64]) gefunden und eine theoretische Ableitung noch nicht gegeben. Gleichung (3) gilt nicht mehr für mehrwertige Elemente, sie gerät schon für die zweiwertigen Erdalkalimetalle mit der Erfahrung in Widerspruch und gibt uns daher keinen Aufschluß über selektive Photoeffekte außerhalb der Alkaligruppe. Hier bleiben wir nach wie vor auf

Vermutungen angewiesen; zurzeit bleibt durchaus die Möglichkeit offen, daß der selektive Photoeffekt mit seiner scharfen Resonanz und seiner Abhängigkeit von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors auf die Gruppe der Alkalimetalle und Verbindungen dieser mit anderen Metallen beschränkt ist. Auch wissen wir nicht, ob die Alkalimetalle nur eine oder mehrere selektive Frequenzen besitzen. Eine experimentelle Klärung ist dringend erforderlich und zwar durch Messungen in dem schwer zugänglichen Spektralgebiet von $\lambda < 200\,\mu\mu$.

Es gibt eine Tatsache, die uns die Existenz selektiver Effekte im Gebiete höherer Lichtfrequenzen, sowohl in wie außerhalb der Alkaligruppe wahrscheinlich machen kann: Im Röntgenspektrum ist die lichtelektrische Emission bei allen Elementen auf enge Frequenzbereiche beschränkt, man kennt bei einzelnen Atomen schon drei getrennte Banden. Ob diese Elektronenemission auch in unserem Sinne selektiv ist, d. h. an die Schwingungsebene des elektrischen Vektors gebunden ist, wird zurzeit untersucht, da es ja neuerdings möglich geworden ist, durch die Spaltflächen von Kristallen auch für die sehr kleinen Wellen der Röntgenstrahlen die Einfallsebene und somit auch die Orientierung des Lichtvektors zu definieren. Zeigt auch im Röntgenspektrum die selektive Emission die Abhängigkeit von der Lage des Lichtvektors, so könnte man dank der höheren Geschwindigkeit und dem größeren Durchdringungsvermögen der Elektronen feststellen, ob ihre Flugbahn in die Schwingungsebene des Lichtes fällt, eine Frage, die sich für den selektiven Photoeffekt des Lichtes noch nicht hat entscheiden lassen. Allerdings ist zwischen dem selektiven Effekt des Lichtes und der Elektronenemission der Röntgenstrahlen ein wichtiger Unterschied vorhanden: die letztere ist unabhängig von aller chemischen Bindung eine reine Eigenschaft des Atoms. Aber das spricht ja nur dafür, daß die durch Röntgenlicht abgespaltenen Elektronen nicht wie die chemisch wirksamen Valenzelektronen an der Atomoberfläche sitzen, sondern weiter im Innern, wo das intensivere zentrale Atomkraftfeld die feste quasi-elastische Bindung erzeugt, wie sie für die hohe Eigenfrequenz der auf Röntgenwellen ansprechenden Elektronen erforderlich ist.

Eine zweite wichtige Frage, über die uns beim selektiven Photoeffekt noch jeder experimentelle Anhalt fehlt, betrifft die Existenz und die Größe einer „äußeren Anfangsgeschwindigkeit“ oder „Austrittsgeschwindigkeit“, mit der die Elektronen die Metalloberfläche verlassen. Zwar kann man ohne jede Mühe zeigen, daß die Bestrahlung mit sichtbarem Lichte an den Alkalimetallen Elektronen auslöst, deren Geschwindigkeit außerhalb des Metalles der Größenordnung nach einer Beschleunigung durch etwa 1 Volt entspricht und auch von der Wellenlänge des Lichtes abhängt,

aber keine der bisher publizierten Messungen gibt den geringsten Anhaltspunkt, daß es sich dabei um die Elektronen des selektiven und nicht die des gleichzeitig vorhandenen normalen Effektes handelt. Es ist recht schwierig und bisher nicht gelungen, die Geschwindigkeit der Elektronen zu messen, die von spiegelnden Alkaliflächen im polarisierten Lichte ausgelöst werden, sobald gleichzeitig diejenigen elektrischen Bedingungen der Meßanordnung innegehalten werden sollen, ohne die man stets nur zu Ergebnissen kommt, die durch die zufällig benutzte Anordnung bestimmt werden und oft mit der tatsächlichen Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen sehr wenig zu tun haben. Wir kommen auf die unseres Erachtens unerläßlichen Versuchsbedingungen im sechsten Kapitel zurück, das die Geschwindigkeit der Elektronen im normalen Effekt behandelt, über die ebenfalls viele kaum qualitativ verwertbare Angaben veröffentlicht sind.

Das von J. Wright[196]) für Al gefundene Maximum der Anfangsgeschwindigkeit bei $\lambda = 217\,\mu\mu$ ist nach unserer Ansicht wahrscheinlich durch die zufällige Versuchsanordnung vorgetäuscht; wir glauben nicht, daß es sich dabei um einen selektiven Effekt des Al handeln kann.

Alle übrigen den selektiven Photoeffekt betreffenden Fragen lassen sich bequemer erörtern, sobald die Erscheinungen des normalen Photoeffektes besprochen sind, und wir bringen daher die weitere Darstellung des selektiven Effektes erst im zehnten Kapitel.

Fünftes Kapitel.

Der normale Photoeffekt der Metalle.

Im normalen Photoeffekt ist die Zahl der ausgesandten Elektronen von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors gänzlich unabhängig. Zum Beweis dieses Satzes dienen Messungen in polarisiertem Licht an Metallflächen, die optisch so vollkommen spiegeln, daß die Einfallsebene des Lichtes und somit die Orientierung seines elektrischen Feldes wirklich definiert ist. Dann ändert sich, wie die Tabelle 10 zeigt[181]), in den beiden Hauptlagen der elektrischen Schwingung (d. h. Licht senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiert) die Zahl der austretenden

Elektronen bei einer Ändernng des Lichteinfallswinkels nicht mehr, als der gleichzeitigen Änderung der Lichtabsorption entspricht: Die Zahl der austretenden Elektronen ist der absorbierten Lichtenergie proportional, oder die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen ist von der Orientierung des elektrischen Vektors unabhängig. Diese Tatsache hat sich bisher an den festen Spiegeln von Cu und Pt, sowie an flüssigen Oberflächen von Hg und einigen Metallegierungen nachweisen lassen [132, 137]).

Tabelle 10.

Einfallswinkel φ Grad	Elektrischer Vektor ‖ Einfallsebene			Elektrischer Vektor ⊥ Einfallsebene		
	Absorbierte Lichtenergie $E_{\parallel}$	Zahl der austretenden Elektronen $N_{\parallel}$	$\frac{N_{\parallel}}{E_{\parallel}}$	Absorbierte Lichtenergie $E_{\perp}$	Zahl der austretenden Elektronen $N_{\perp}$	$\frac{N_{\perp}}{E_{\perp}}$
0	100	100	1,00	100	100	1,00
30	105,2	107,7	1,02	94,0	96,4	1,03
40	108,2	114,0	1,05	89,0	91,4	1,03
50	113,2	116,2	1,03	80,9	85,5	1,05
55	114,2	117,8	1,03	75,4	81,9	1,03
60	111,0	115,1	1,03	69,0	73,3	1,06
70	110,0	100,6	0,92	52,7	56,2	1,06
		Mittel	1,01		Mittel	1,04

(Zahlen in relativem Maße, $\lambda \sim 254\ \mu\mu$.)

Eine solche Unabhängigkeit der Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen ist natürlich nur so lange zu erwarten, als die Eindringungstiefe des Lichtes — wie bei allen gut reflektierenden Metallen — nur wenig mit dem Einfallswinkel variiert und daher bei allen Einfallswinkeln merklich der gleiche Bruchteil der vom Lichte angeregten Elektronen die Metalloberfläche auch zu verlassen vermag. Es ist möglich, daß verbesserte Hilfsmittel die Andeutung einer Verminderung des Absorptionsverlustes bei streifender Inzidenz auch bei Pt, Cu und Hg erkennen lassen werden.

Ebensowenig wie die Orientierung des Vektors zur Oberfläche ist die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes von Einfluß auf die Anzahl der emittierten Elektronen.

Es haben zwar früher eine Reihe von Autoren [90, 168, 183, 184]) gefunden, daß, ähnlich wie bei den Röntgenstrahlen, auch bei

dem Photoeffekt in der Strahlrichtung des Lichtes bis zu etwa 20 Proz. mehr Elektronen ausgelöst werden, als im entgegengesetzten Sinne. Jedoch haben Partzsch und Hallwachs [127]) gezeigt, daß dies experimentell zu Recht bestehende Resultat rein optisch erklärt werden muß; die einschlägigen Versuche wurden nämlich stets an auf Quarzplatten niedergeschlagenen dünnen Pt-Schichten angestellt und dabei wurde nicht berücksichtigt, daß die in das Metall eindringende Lichtenergie nicht die gleiche ist, wenn das Metall von der Luft oder von der Quarzseite bestrahlt wird. Partzsch und Hallwachs haben sowohl durch Versuche als durch Berechnungen auf Grund der bekannten optischen Konstanten nachgewiesen, daß dieser Unterschied genau den bei den lichtelektrischen Strömen auftretenden Differenzen entspricht.

Überhaupt existiert, soweit bis jetzt bekannt, für den normalen Photoeffekt keinerlei Vorzugsrichtung in der Emission der Elektronen; d. h. diese werden — ganz gleich, welches die Richtung des Lichtstrahles sei — von dem bestrahlten Punkt gleichmäßig über die ganze Kugelfläche ausgesandt, können aber natürlich im Falle einer Metallplatte von merklicher Dicke nur auf der oberen Halbkugel austreten.

Ein Versuch von Robinson [167]), das Gegenteil zu beweisen, wonach die Richtung normal zur bestrahlten Oberfläche in der Emission bevorzugt sein soll, beruht auf falscher experimenteller Grundlage, indem bei seiner Anordnung für die schrägeren Austrittsrichtungen die Entfernung von der Platte zur Auffangeelektrode größer war und infolgedessen in Anbetracht der geringen Anfangsgeschwindigkeiten und des nie vollkommenen Vakuums auch weniger Elektronen zu dieser Elektrode gelangen konnten.

Von der Temperatur der bestrahlten Platte ist die Anzahl der emittierten Elektronen in weiten Grenzen unabhängig; Abkühlung bis zur Temperatur der flüssigen Luft und Erhitzung bis auf $+ 800^0$ ergaben für eine große Menge untersuchter Metalle keinerlei Änderung [107, 121, 97]).

Der normale Photoeffekt beginnt bei einem oberen Grenzwert der Wellenlänge, der sogenannten langwelligen Grenze, jenseits deren keine Elektronenemission mehr auftritt. Von ihr aus steigt im allgemeinen die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen kontinuierlich mit wachsender Frequenz des erregenden Lichtes.

Tabelle 11.

Wellenlänge $\mu\mu$	Gesamtladung der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen in 10^{-6} Coul.						
	Au	Pt	Ag	Bi	Cu	Pd	Ni
215	242	503	—	532	225	563	219
219	227	476	425	476	196	485	186
226	200	434	407	419	159	371	153
230	178	380	364	371	132	300	128
238	144	295	334	293	92,4	200	91,1
248	84,9	166	240	182	47,8	97,0	48,8
265	27,2	40,5	152	70,3	9,8	26,8	13,0
270	16,7	25,1	—	56,8	5,0	17,8	9,4
280	1,9	1,9	75,2	22	—	3,2	2,1
297	—	—	21,7	4	—	—	—
303	—	—	9,1	1,7	—	—	—
313	—	—	0,4	—	—	—	—

Metallflächen durch Kathodenzerstäubung in H_2 von 0,3 mm Druck hergestellt.

Die Tabelle 11 gibt eine Reihe von Beispielen nach Messungen von S. Werner[193]) und zwei weitere an Platin beobachtete Kurven sind in der Fig. 21 dargestellt.

Im allgemeinen genügt es jedoch, auch hier, wie früher beim selektiven Photoeffekt, die Zahl der Elektronen auf auffallende statt auf absorbierte Lichtenergie zu beziehen, da sich die optischen Eigenschaften der Metalle in der Regel erheblich weniger mit der Wellenlänge ändern als die Elektronenemission[138, 148]). Als Beispiel mögen Beobachtungen an einer flüssigen K–Hg-Legierung im polarisierten Licht dienen, die in der Tabelle 12 dargestellt sind und zeigen, wie die Zahl der Elektronen pro Kalorie auffallender Lichtenergie kontinuierlich mit wachsender Frequenz in die Höhe geht[137]), oder Messungen an einem Spiegel aus Cer, die in der Fig. 22 graphisch wiedergegeben sind. Daß dieser Anstieg sich bis ins Schumann-Ultraviolett hinein erstreckt, folgt zum mindesten qualitativ aus den Angaben von Hull und St. John[85]), die fanden, daß bei Belichtung mit einer H_2-Geisslerröhre mit Fluoritfenster der von einer Pt-Platte ausgehende Photostrom ungefähr 250 mal so groß war, als bei der Bestrahlung derselben Platte mit dem vollen Licht einer Quarzquecksilberlampe (nämlich etwa 10^{-6} Amp. pro Quadratzentimeter), während doch

Fig. 21.

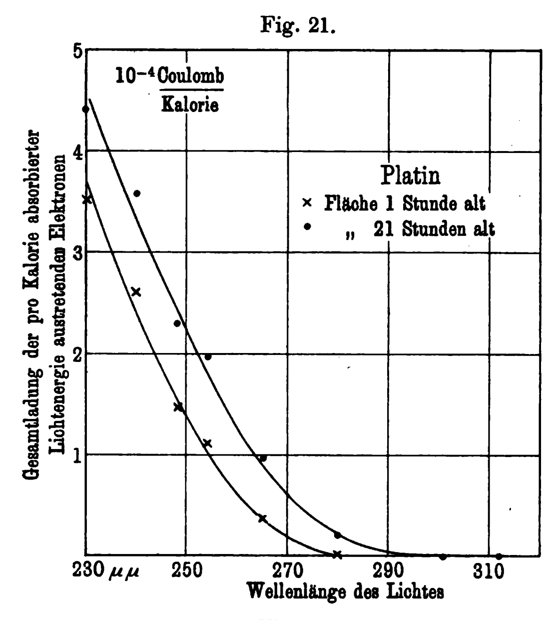
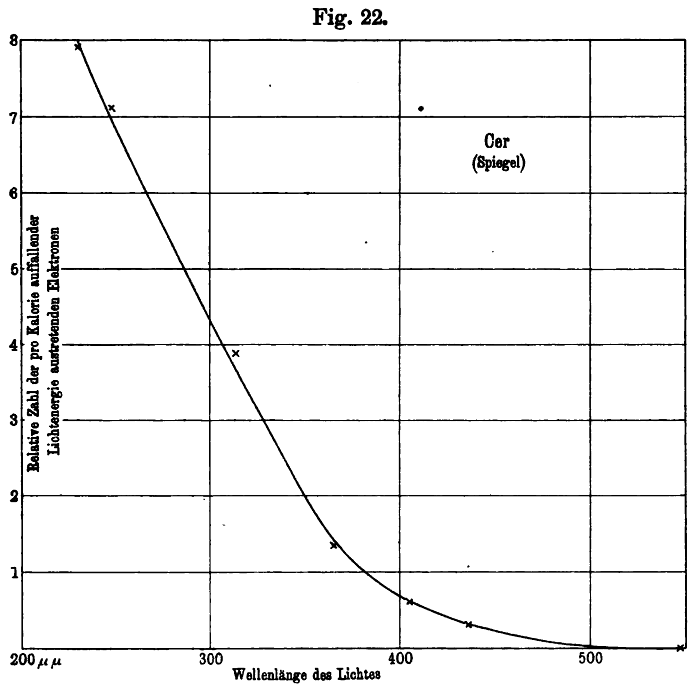

10⁻⁴ Coulomb / Kalorie
Platin
× Fläche 1 Stunde alt
• „ 21 Stunden alt
Gesamtladung der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen
230 μμ
250
270
290
310
Wellenlänge des Lichtes

Fig. 22.


Cer
(Spiegel)
Relative Zahl der pro Kalorie auffallender Lichtenergie austretenden Elektronen
200 μμ
300
400
500
Wellenlänge des Lichtes

sicher die Energie der beiden Lichtquellen, selbst wenn man nur den ultravioletten Teil der Hg-Lampe in Berechnung zieht, im umgekehrten Verhältnis steht. Natürlich ergeben, ganz wie beim selektiven Effekt, auch hier die Messungen, in denen die Zahl der Elektronen auf die Kalorie absorbierter Lichtenergie bezogen ist, noch nicht das wahre Bild der spektralen Verteilung des normalen Effektes. Erhält man doch auch auf diese Weise nur die Anzahl der das Metall verlassenden Elektronen, nicht die Zahl derer, die vom Licht wirklich angeregt werden und nachher im Metall stecken bleiben. Die Größe dieser Absorptionsverluste variiert mit der Eindringungstiefe des Lichtes und der Geschwindigkeit der Elektronen, und da diese beiden Größen Funktionen der Wellenlänge sind, so können in den spektralen Verteilungskurven Maxima bzw. Minima vorgetäuscht werden, die tatsächlich nur Irregularitäten der optischen Eigenschaften entsprechen.

Tabelle 12. Flüssige K-Hg-Legierung.

Wellenlänge $\mu\mu$	Zahl der Elektronen pro Einheit der auffallenden Lichtenergie in willkürlichem Maße — Elektrischer Vektor ∥ Einfallsebene	Elektrischer Vektor ⊥ Einfallsebene
436	0,57	0,10
405	5,3	1,0
365	12,0	3,48
313	54	15,6
254	89	29,2

Hat z. B. ein Metall, ähnlich dem Silber, jedoch im Gebiet seiner lichtelektrischen Erregbarkeit, für eine bestimmte Wellenlänge einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten und untersucht man dieses Metall in einer „schwarzen“ Zelle, in der alles auffallende Licht absorbiert wird, auf seine lichtelektrische Empfindlichkeit, so wird das Licht der betreffenden Frequenz bei wenig Reflexionen in relativ großen Schichtdicken absorbiert, und es werden, aus diesen Schichten stammend, nur verhältnismäßig weniger von den wirklich angeregten Elektronen das Metall verlassen können, als für andere Wellenlängen, die entsprechend höherem Reflexionsvermögen weniger tief in das Metall eindringen. Überlagert sich dieser

lediglich von den verschiedenen Eindringungstiefen des Lichtes herrührenden Wirkung noch eine mit der Wellenlänge variable Absorbierbarkeit der Elektronen, so kann der scheinbare lichtelektrische Nutzeffekt sich mit der Frequenz des absorbierten Lichtes in zunächst gänzlich unübersehbarer Weise ändern.

Ein solcher Fall ist vielleicht unter gewissen Umständen, auf die später näher eingegangen werden soll, am Ca vorhanden[148]). Hier zeigt auch die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie beobachteten Elektronen zuweilen bei $\lambda = 350\,\mu\mu$ ein ganz deutliches, wenn auch häufig nur relatives Maximum. Dahinter fällt der Nutzeffekt, um erst weiter im Ultraviolett wieder anzusteigen (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13.

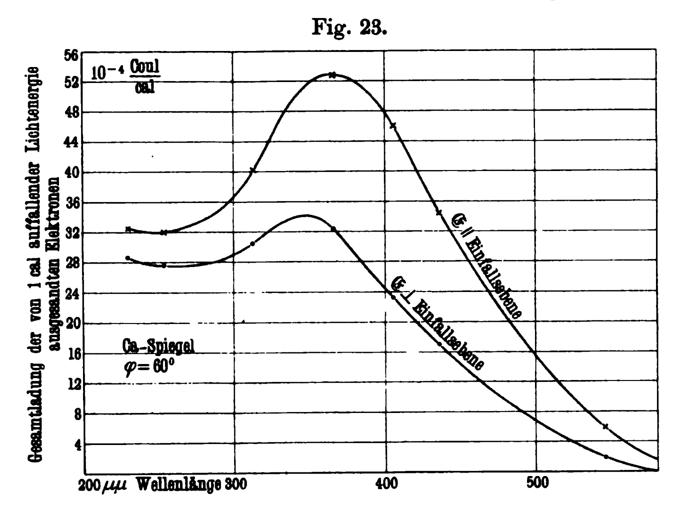
Wellenlänge	546	436	405	365	313	254	230 $\mu\mu$
Gesamtladung der von 1 cal absorbierter Lichtenergie ausgesandten Elektronen	$0{,}252 \cdot 10^{-4}$	12,8	17,8	22,4	17,7	13,5	13,1 Coul./cal
Näherungswerte für das optische Reflexionsvermögen	91 Proz.	63	59	53	43	19,5	12,5

Dieses Maximum ist aber im Gegensatz zum selektiven Effekt auch an sehr guten Spiegeln ganz unabhängig von der Schwingungsebene des elektrischen Lichtvektors, wie aus der Fig. 23 zu ersehen, und tritt ceteris paribus bei senkrechter Inzidenz des Lichtes am deutlichsten auf, um, wie die Fig. 24 zeigt, bei wachsendem Einfallswinkel mehr und mehr zu verschwinden. Da das Reflexionsvermögen des Ca nach dem Ultraviolett sehr schnell abnimmt (Tabelle 13, zweite Horizontalreihe), kann die Erscheinung so erklärt werden, daß für die Wellenlänge $\lambda = 280\,\mu\mu$, die dem relativen Minimum entspricht, die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen noch so klein sind, daß aus den verhältnismäßig großen Tiefen, in denen Licht absorbiert wird, nur wenig Elektronen an die Oberfläche gelangen können, während bei noch kürzeren Wellenlängen, für die zwar das Licht noch tiefer eindringt, die Anfangsgeschwindigkeiten groß genug sind, um einer größeren Anzahl von Elektronen den Austritt aus dem Metall zu ermög-

lichen. Doch ist es immerhin denkbar, daß diese Maxima — es wurden bei Al und Mg ähnliche Erscheinungen beobachtet [146]) — auf andere Weise zu erklären sind, und daß es noch andere Arten auf bestimmte Spektralgebiete beschränkter Photoeffekte gibt, die nicht mit dem von uns als „selektiv“ bezeichneten durch die Abhängigkeit von der Lage des elektrischen Vektors charakterisierten Effekt identisch sind (vgl. drittes Kapitel, S. 14).

Es scheint nicht unmöglich, daß man durch Verwendung unendlich dünner Metallschichten, innerhalb deren die ganze Lichtabsorption vor sich geht, den störenden Einfluß des Absorptionsverlustes experimentell eliminieren kann. Bis zu einem gewissen Grade kann man dies durch Verwendung sehr schräger

Fig. 23.

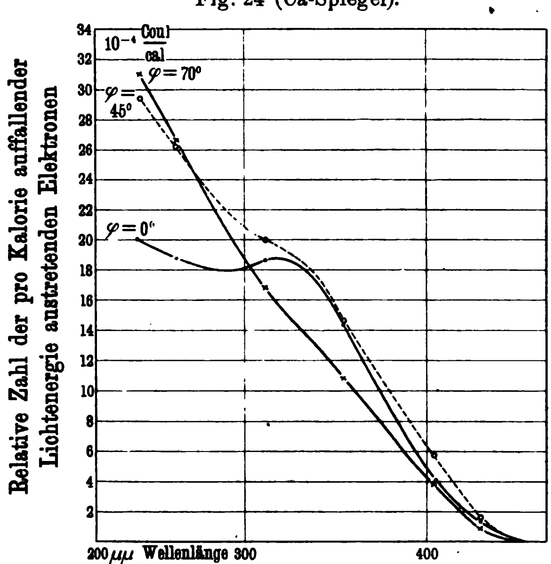


Einfallswinkel erreichen, und indem man den Einfallswinkel variiert, kann man dann gleichzeitig den Absorptionskoeffizienten der Elektronen berechnen.

Während die Anzahl der unter der Wirkung des Lichtes ausgesandten Elektronen mit abnehmender Wellenlänge im allgemeinen stetig wächst, gibt es, wie erwähnt, eine minimale Frequenz, unterhalb deren kein Photoeffekt mehr auftritt. Diese Grenzwellenlänge variiert von Metall zu Metall und scheint eine für jedes Material charakteristische Größe zu sein. Es ist allerdings noch fraglich, wie weit man wirklich von einer scharfen Grenze zu sprechen hat, oder vielmehr von einer allmählichen

asymptotischen Annäherung der Empfindlichkeitskurve an die Nullachse, so daß also bis zu einem gewissen Grade die Lage dieser Grenzwellenlänge von der Empfindlichkeit des verwandten Meßinstrumentes abhinge. Doch ist auf alle Fälle der Abfall der Erregbarkeit am langwelligen Ende ein sehr rascher, wie deutlich aus den Angaben von Joffé[87]) hervorgeht, dessen Beobachtungsmethode an suspendierten Tröpfchen das Entweichen jedes einzelnen Elektrons zu verfolgen gestattet und somit die höchste überhaupt denkbare Fmpfindlichkeit besitzt (vgl. zweites Kapitel, S. 7).

Fig. 24 (Ca-Spiegel).



Die langwellige Grenze steht sicher in engem Zusammenhang mit den chemisch-periodischen Eigenschaften der Elemente. Elster und Geitel[42]) haben schon 1891 qualitativ gezeigt, daß Metalle desto mehr nach langen Wellen zu lichtelektrisch erregbar sind, je elektropositiver sie sind. In der Tat ist es möglich, die Metalle unter Zugrundelegung ihrer langwelligen Empfindlichkeitsgrenze in eine Reihe einzufügen, die ganz genau der Voltaschen Spannungsreihe analog ist, wie dies aus der Tabelle 14 hervorgeht. Man sieht, daß auch Metalle wie Beryll und Cer, über deren Stellung in der Spannungsreihe nichts bekannt ist, die aber in hohem Grade oxydabel sind (eine Eigenschaft, die gleichfalls mit

Tabelle 14.

Name des Metalls	Alkalimetalle, Ba, Ca, Al, Mg, Be	Ce	Zn	Th	Pb	Sn	Cd	Bi	Hg
Ungefähre langwellige Empfindlichkeitsgrenze	Gelb bis Ultrarot	600 $\mu\mu$	380 $\mu\mu$	370 $\mu\mu$	$>$ 365 $\mu\mu$	$>$ 365 $\mu\mu$	320 $\mu\mu$	$>$ 313 $\mu\mu$	$>$ 250 $\mu\mu$

der Elektropositivität parallel geht), bis zu verhältnismäßig großen Wellenlängen lichtelektrisch erregbar sind, während alle Edelmetalle erst weit im Ultraviolett anfangen, Elektronen zu emittieren.

Für die alkalischen Erden läßt sich, wie aus der Tabelle ersichtlich, keine scharfe Grenzwellenlänge angeben, weil für diese, auch wenn die Metallflächen im äußersten erreichbaren Vakuum hergestellt sind und dauernd in demselben erhalten werden, eine häufig ziemlich schnelle zeitliche Änderung der lichtelektrischen Elektronenemission auftritt, und zwar sowohl was die integrale Empfindlichkeit als vor allem was deren spektrale Verteilung betrifft. Es wächst nämlich an einer derartigen frisch hergestellten Fläche die Anzahl der emittierten Elektronen für alle Wellenlängen, dabei verschiebt sich aber in erster Linie gleichzeitig die Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit sehr bedeutend, zuweilen um mehr als eine Oktave: vom langwelligen Ende des Ultraviolett bis ins Ultrarot hinein[148]. Ähnliche Erscheinungen, wennschon von einer ganz anderen Größenordnung, sind auch an durch Kathodenzerstäubung hergestellten Flächen von Pt, Cu und anderen Metallen beobachtet worden[193] (vgl. Fig. 21). Im übrigen verhalten sich auf diese Weise erzeugte Flächen wesentlich anders als im Vakuum destillierte oder gegossene: die Lage der Empfindlichkeitsgrenze hängt stark von dem Gas ab, in welchem die Zerstäubung vorgenommen wurde, und augenscheinlich ist dieser Einfluß für verschiedene Metalle ein verschiedener; daher gilt für derartige Flächen nicht die sonst herrschende Gesetzmäßigkeit und es zeigt sich z. B. in einer H_2-Atmosphäre zerstäubtes Ag stets bis zu größeren Wellenlängen erregbar als Bi, während Cu bei noch höheren Frequenzen abschneidet als Pt (vgl. Tabelle 11). Es wird in

einem späteren Kapitel auf diese Vorgänge, die offenbar mit oberflächlichen Veränderungen der Metalle zusammenhängen, noch eingehender zurückzukommen sein (s. S. 75).

Was die Elemente der Alkaligruppe betrifft, so hat es hier eine gewisse Schwierigkeit, zu entscheiden, wie weit der zuweilen bis über 1 μ reichende Teil der Empfindlichkeitskurve dem selektiven oder dem normalen Photoeffekt zugehört. Der einzige in dieser Richtung angestellte Versuch zeigte, daß an einem flüssigen K–Na-Spiegel das Verhältnis der Photoströme für Licht der Wellenlänge 546 $\mu\mu$, das in der Einfallsebene und senkrecht zu diesem polarisiert war, noch etwa 1 : 9 betrug, d. h. dort gehört also der größte Teil der Elektronenemission noch dem selektiven Effekt an [136]). Immerhin ist der normale Effekt schon hier gegenüber dem selektiven merklich größer als im Resonanzmaximum, und man kann wohl aus dem häufig außerordentlich steilen Abfall der Resonanzkurve gegen die langen Wellen zu schließen, daß der meist sehr flache ins Ultrarot verlaufende Kurvenast doch dem normalen Effekt angehört. Die Grenze der Erregbarkeit hängt für die ja gegen alle Verunreinigungen sehr empfindlichen Alkalimetalle stark von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Am meisten untersucht ist hier — wesentlich aus technischen Gründen — das K. Die Empfindlichkeit desselben ist, ebenso wie die des Na, für lange Wellen am größten in den früher schon besprochenen kolloidalen, in Hydrüren suspendierten Modifikationen; diese können bei Belichtung mit einer beliebigen Lichtquelle (z. B. Nernstlampe) unter Zwischenschaltung einer Ebonitplatte bis zu 1 mm Dicke und bei sorgfältigem Ausschluß allen Nebenlichtes eine noch immer sehr gut meßbare Elektronenemission geben, während diese an gewöhnlichen sauberen K-Flächen schon im Rot außerordentlich gering ist [58]). Wie aus der Fig. 33, die später in anderem Zusammenhang reproduziert wird, ersichtlich, ist zuweilen auch das Magnesium noch bei Wellenlängen von etwa 1 μ lichtelektrisch erregbar [146]).

Eine Reihe von Autoren hat gefunden, daß selbst die gewöhnliche Temperaturstrahlung der Zellenwände bei Zimmertemperatur schon ausreichen soll, um am K Elektronen auszulösen [87, 125]). Die Existenz dieses sogenannten „Dunkeleffektes" ist neuerdings wiederholt bestritten worden, jedenfalls soll er von einer viel geringeren Größenordnung sein, als früher angegeben wurde [73]). Andererseits hat H. Thirring [188]) derartige spontane Aufladung von K-Flächen bei vollständigem Lichtabschluß wohl konstatiert,

erklärt sie aber als eine Folge der Radioaktivität des K, indem durch die von diesem Element ausgesandten β-Strahlen das Gas in der Zelle ionisiert wird und sich dann naturgemäß eine dem Kontaktpotential zwischen dem K und der Gegenelektrode entsprechende Aufladung am K ausbilden muß. Die Richtigkeit dieser Hypothese dürfte mit Hilfe von Cäsium oder Natrium kontrolliert werden können, die ja beide nicht in nachweisbarem Grade radioaktiv sind, während bekanntlich das Rubidium, an dem ein Dunkeleffekt auch gemessen worden ist, gleichfalls weiche β-Strahlen aussendet. Elster und Geitel[57]) sind der Meinung, daß, ganz abgesehen von der Ionisation der Gasfüllung, schon durch die elektrolytische Leitung der Glaswände eine allmähliche, den vorhandenen Voltapotentialen entsprechende Aufladung der Alkaliflächen sich ausbilden muß.

Auf jeden Fall sind also die absoluten Werte der Grenzwellenlängen noch recht unsicher. Gleichwohl steht es wohl fest, daß eine Beziehung zwischen der langwelligen Grenze und der Stellung des betreffenden Metalles in der Spannungsreihe existiert. Ja es erscheint unter Berücksichtigung der später zu besprechenden theoretischen Bedeutung dieser Wellenlänge nicht ausgeschlossen, daß, wenn erst die noch vorhandenen Unsicherheiten aufgeklärt worden sind, direkt diese Grenze ein Maß für die Elektropositivität des Metalles geben könnte[140, 151]).

Eine analoge Gesetzmäßigkeit tritt auf, wenn man den Einfluß einer Legierung zweier Metalle auf die lichtelektrische Empfindlichkeit untersucht. Sind die beiden Komponenten in ihrem lichtelektrischen Verhalten ähnlich, so scheinen sich die Empfindlichkeiten der reinen Metalle in Legierungen verschiedener Konzentration einfach nach der Mischungsregel zu addieren. Dabei treten in Cd–Sb-Legierungen keine jener singulären Punkte auf, die z. B. für die elektrische und Wärmeleitfähigkeit bekannt sind und durch Mischkristallbildung hervorgebracht werden[75]). Die betreffenden Messungen wurden allerdings nur für eine einzige Wellenlänge ($\lambda = 254\ \mu\mu$) ausgeführt, so daß über etwaige Verschiebungen der Empfindlichkeitsgrenze nichts ausgesagt werden kann. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man einem stark elektropositiven Metall ein wesentlich elektronegativeres Element zusetzt. Auch die hier in Betracht kommenden Untersuchungen sind aus technischen Gründen fast ausschließlich am K ausgeführt worden. Es zeigt sich hierbei, daß die größte Wellenlänge, die eben noch imstande ist, Elektronen auszulösen, desto mehr nach dem Ultraviolett zu rückt, je größer die Affinität der beiden Elemente zu-

einander ist, d. h. je weniger oxydabel, je stabiler die Verbindungen werden [140]). Von den Legierungen des K mit anderen Alkalimetallen soll in diesem Zusammenhang nicht gesprochen werden, weil es hier, wie oben (S. 45) schon angedeutet, schwer ist, zu unterscheiden, wie weit es sich um selektiven, wie weit um normalen Effekt handelt. Auf Seite 28 sahen wir, daß auch die Verbindungen des K mit Hg und Tl selektive Elektronenemission besitzen können; setzt man jedoch den K-Gehalt genügend tief herab, so sind die sich bildenden komplexen Moleküle in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet nicht mehr resonanzfähig und es bleibt nur ein normaler lichtelektrischer Effekt übrig.

Daß es sich hier wirklich nur noch um einen normalen Effekt handelt und nicht etwa um einen selektiven Effekt mit weit nach dem Ultraviolett verschobenem Maximum, folgt überzeugend aus den Messungen an flüssigen Hg-Spiegeln: das Verhältnis der Photoströme für den parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Lichtvektor überschreitet niemals den Wert 4, ist also durchaus noch durch die beiden Polarisationsazimuten entsprechende verschiedene Lichtabsorption zu erklären (vgl. Tabelle 12).

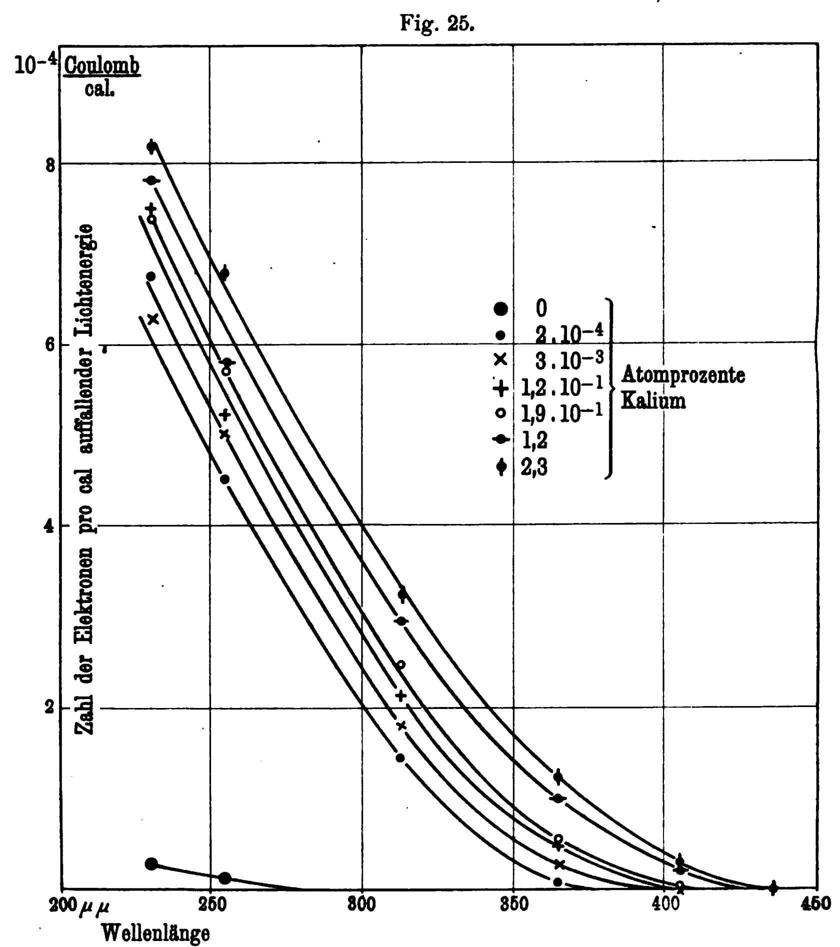
Dies ist nun keineswegs die normale Elektronenemission des reinen K-Atoms, sondern die Empfindlichkeitsgrenze ist durch den Hg-Zusatz merklich nach höheren Frequenzen zu verrückt. Diese Verschiebung ist nicht sehr bedeutend, da das Hg dem K im periodischen System sehr nahe steht und die Verbindung entsprechend der geringen Stabilität noch hoch oxydabel ist. Legiert man das K dagegen mit einem anderen Metall, das selbst zwar viel weiter ins Sichtbare hinein empfindlich ist als das ja sehr edle Hg, aber dem K im periodischen System ferner steht, etwa mit Pb, so schneidet nun die lichtelektrische Elektronenemission schon bei einer weit kürzeren Wellenlänge ab [140]). Verbindungen endlich mit stark elektronegativen Elementen wie mit P oder O_2 sind erst im äußersten Ultraviolett photoelektrisch erregbar. Die Tabelle 15 gibt die ungefähre lichtelektrische Grenze der Wellenlänge für K und eine Reihe seiner Verbindungen.

Tabelle 15.

K	K + Hg	K + Tl	K + Pb	K + Bi	K + Sb	K + P
$> 1\,\mu$	$> 600\,\mu\mu$	etwa 600	etwa 450	etwa 436	etwa 405	etwa 320

Natürlich muß man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, einigermaßen gleiche Atomkonzentrationen des K wählen; doch sind dafür, zumal wenn es sich wie bisher um die mehr qualitative Feststellung der Reihenfolge handelt, sehr weite Grenzen zulässig. Beobachtungen an flüssigen Hg-Legierungen verschiedener Konzentration[150]) haben nämlich gezeigt, daß sich bei fortschreitender Verdünnung die langwellige Grenze der Erregbarkeit wohl etwas nach dem Ultraviolett zu verschiebt; doch beträgt diese Verrückung, wenn man von einer Atomkonzentration von 2,3 Proz. K auf $2 \cdot 10^{-4}$ Proz. heruntergeht, nur etwa 6 Proz.,

Fig. 25.



nämlich von etwa 450 $\mu\mu$ auf 420 $\mu\mu$ (vgl. Fig. 25). Der stetige Übergang über größere Konzentrationen bis zum reinen K läßt sich nicht untersuchen, teils weil man in den fest werdenden Verbindungen Kristallgemische unbekannter Zusammensetzung vor sich hat, teils auch weil selektive Effekte auftreten. Sehr überraschend ist die Tatsache, daß in den flüssigen Legierungen in einiger Entfernung von der langwelligen Grenze, etwa bei $\lambda = 254\,\mu\mu$, die Anzahl der emittierten Elektronen bei gleicher auffallender Lichtenergie fast unabhängig von der Menge der vom Licht getroffenen Kaliumatome, d. h. von der Konzentration ist. Verringert man die Konzentration in dem oben angegebenen Verhältnis von $1:10^4$, so sinkt bei $\lambda = 254\,\mu\mu$ der Photostrom um nur etwa 30 Proz. Dabei ist sicher die Elektronenemission dem Kalium zuzuschreiben, indem das reine Hg bei dieser Wellenlänge eben erst anfängt, erregbar zu werden, und unter den gleichen Versuchsbedingungen höchstens 2 Proz. des an der Legierung auftretenden Photostroms zu liefern imstande ist.

Diese Unabhängigkeit der Elektronenausbeute von der Konzentration des K im Amalgam ist nicht allzu erstaunlich, solange man sich auf einen makroskopischen Standpunkt stellt, d. h. die Legierung als einheitliches Ganzes auffaßt, da bekannt ist, daß selbst schwach konzentrierte Amalgame fast das Potential des reinen Alkalimetalles besitzen, das Amalgam also den Charakter eines unedlen, stark oxydablen Metalles aufweist. Es ist aber höchst unverständlich, sobald man nicht das Voltapotential oder die Oxydierbarkeit als etwas unerklärt Gegebenes hinnehmen will, sondern in den Mikromechanismus des Vorganges einzudringen versucht. Uns scheint doch die Frage sehr berechtigt, ob die Elektronen den K- oder Hg-Atomen entstammen, d. h. ob der ganze Überschuß der Emissionen des Amalgams über die des reinen Hg von den wenigen K-Atomen herrührt, oder ob der Zusatz des K die Hg-Atome befähigt, nun ihrerseits schon bei der Frequenz des violetten Lichtes Elektronen entweichen zu lassen. Einigermaßen wahrscheinlich dürfte nur die erste der beiden Annahmen sein, aber dann ist man sogleich wieder vor die Auswahl zwischen zwei weiteren Hypothesen gestellt. Entweder benutzt das K-Atom nur jenen kleinen Bruchteil der auf die Legierung auffallenden Lichtenergie, den es mit seinen eigenen Resonatoren auffängt, und dann brauchen wir eine mit

abnehmender Konzentration steigende „Disposition“ des K-Atoms, um die Unabhängigkeit der Ausbeute vom K-Gehalt zu erklären, oder es wird dem K-Atom irgendwie die Lichtenergie zugeleitet, welche die benachbarten Hg-Atome absorbiert haben. Hier spricht das Experiment stark zugunsten der ersten Vorstellung, der Existenz einer Disposition analog etwa der elektrochemischen Dissoziation. Der normale Photoeffekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein statistisches Phänomen, wie etwa auch die radioaktiven Vorgänge. Zwar hat man die Konzentration des K-Amalgams noch nicht bis zum Auftreten statistischer Schwankungen vermindern können, so daß nur hin und wieder ein Atom innerhalb des beleuchteten Oberflächenstückes sich im Zustande der Disposition befindet, wohl aber hat man das gleiche dadurch erreichen können, daß man die bestrahlte Oberfläche ganz außerordentlich klein gewählt, d. h. suspendierte Teilchen unter dem Mikroskop beobachtet hat, wie dies früher auf S. 7 beschrieben wurde. Bei der in der Fig. 4 erläuterten Versuchsanordnung nämlich wird das elektrische Gleichgewicht gestört, sobald das Metallteilchen unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes ein Elektron verliert, und das Teilchen gerät in Bewegung, bis es durch Veränderungen der elektrischen Feldstärke wieder zur Ruhe gebracht wird. Auf diese Weise gelang es Joffé[87]), bei dauernder Beleuchtung und immer wiederholter Kompensation des Feldes an ein und demselben Zinkteilchen über 800 aufeinander folgende Emissionsvorgänge zu beobachten. Die Pausen zwischen den einzelnen Emissionen schwanken ganz unregelmäßig und in weiten Grenzen um einen Mittelwert; dieser Mittelwert ist aber um so kleiner, je größer der Durchmesser der Teilchen, je größer die Intensität des Lichtes und je kleiner die Wellenlänge. So betrugen nach Joffé in einem Fall die mittleren Auslösungszeiten:

Tabelle 16.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Mittlere Auslösungszeit in Sekunden	Wellenlänge in $\mu\mu$	Mittlere Auslösungszeit in Sekunden
280	0,8	366	190
313	3	400	> mehrere Stunden
334	48		

Vorbelichtung bzw. zeitweilige Unterbrechung der Belichtung ist, falls keine Ermüdungserscheinungen auftreten, ohne Einfluß auf die mittlere Auslösungszeit, woraus folgt, daß diese nicht etwa die Akkumulationszeit der zur Emission benötigten Energie darstellt, und die Schwankungen also dem Licht entstammen, sondern daß es sich dabei tatsächlich um die zufällige Disposition der angeregten Atome handelt.

Eine andere Möglichkeit, die lichtelektrischen Schwankungen zu messen, bietet die Verwendung der in Kapitel 2 beschriebenen Methode der empfindlichen Spitzen, insbesondere auch im Falle positiven Spitzenpotentials für solche Metalle, die sich nicht in feine Tröpfchen zerstäuben oder in Spitzen ausziehen lassen [154]).

Über die absoluten Ausbeuten des normalen Photoeffektes ist erst wenig bekannt. Wir berühren diese Frage zusammen mit den Beziehungen zwischen dem normalen und dem selektiven Effekt im zehnten Kapitel, möchten aber nicht unterlassen, auf das wichtige experimentelle Thema hinzuweisen, für eine große Reihe verschiedener Metalle bei einer passend ausgewählten, von der langwelligen Grenze hinreichend entfernten Wellenlänge die Zahl der Elektronen pro Kalorie absorbierter Lichtenergie in absolutem Maße zu bestimmen und zwar womöglich nicht nur die Zahl derer, die die Metallfläche wirklich verlassen, sondern die Gesamtzahl der Elektronen, die vom Lichte angeregt werden. Nach Analogie des Photoeffektes im Röntgenspektrum haben wir hier interessante Beziehungen zur Masse des Atoms zu erwarten.

Alle früheren Angaben über „lichtelektrische Empfindlichkeitsreihen“ beruhen auf in spektral unzerlegtem Lichte angestellten Messungen; sie müssen daher in hohem Grade von der zufällig verwendeten Lichtquelle abhängen und können im besten Fall qualitative Aufschlüsse über die oben ausführlich behandelte Frage der Empfindlichkeitsgrenze geben, keineswegs aber über die wirkliche Anzahl der von einem Metall bei Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge ausgesandten Elektronen.

Sechstes Kapitel.

Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen im normalen Effekt.

Die Elektronen verlassen im normalen Photoeffekt die Oberfläche des Metalles mit einer Eigengeschwindigkeit, welche im allgemeinen ihre Anfangsgeschwindigkeit genannt wird, korrekter aber nach Lenard[99] als äußere Anfangsgeschwindigkeit zu bezeichnen ist. Zu ihrer Messung dienen im allgemeinen*) zwei Methoden: nach der ersten bestimmt man das maximale Potential P, bis zu dem sich die isolierte Platte bei der Bestrahlung auflädt. Ist dies erreicht, so fallen alle die Platte verlassenden Elektronen in parabolischen Bahnen auf dieselbe zurück, da dann ihre kinetische Energie $= {}^1/_2\, m v^2$ nicht mehr ausreicht, um die zum Durchlaufen des verzögernden Potentiales P erforderliche Arbeit $e \,.\, P$ zu leisten. e, m und v bezeichnen genau wie früher die Ladung, Masse und Geschwindigkeit des Elektrons, und daher können wir aus der Gleichung

$$ {}^1/_2\, m v^2 = e P \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4) $$

die Geschwindigkeit v berechnen, nämlich $v = 5{,}7 \sqrt{P}\, 10^7$ cm/sec, falls P in Volt gemessen ist.

Es ist üblich und bequem, statt der Geschwindigkeit in cm/sec die entsprechende Anzahl „Volt" anzugeben. „Die Geschwindigkeit 1 Volt" besitzt also ein Elektron, welches sich mit einer Schnelligkeit von $5{,}7 \,.\, 10^7$ cm/sec bewegt, wie es sie beim freien Fall durch eine Potentialdifferenz von 1 Volt erhält.

Nach der zweiten Methode nimmt man unter Zuschaltung beschleunigender bzw. verzögernder Felder die ganze Stromspannungskurve auf, d. h. man mißt den lichtelektrischen Strom in seiner Abhängigkeit von der an die Gegenelektrode angelegten Spannung. In beiden Fällen muß natürlich durch möglichst hohe Evakuierung der Zellen Elektronendiffusion sowie Stoßionisation ausgeschlossen sein. Die erste Methode liefert theoretisch die

*) Die naheliegende Anwendung magnetischer Felder zu diesem Zweck ist nur bei mehr qualitativen Messungen einmal von Elster und Geitel gemacht worden[49].

Energie derjenigen Elektronen, die mit der größten Geschwindigkeit **normal** zur Platte vom Metall abfliegen, die zweite aber die vollkommene Geschwindigkeitsverteilung, d. h. für den Fall, daß gleichzeitig Elektronen mit verschiedener Geschwindigkeit emittiert werden, das Verhältnis, in welchem sich die Elektronen auf die verschiedenen Energien verteilen. Das größte gegengeschaltete Feld, bei dem eben noch Elektronen entweichen können, entspricht dann wieder der Maximalgeschwindigkeit. Damit diese so ermittelten Werte auch wirklich die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen wiedergeben, muß selbst bei ausreichender Isolation des Elektrometers, die natürlich das erste Erfordernis ist, eine Reihe von zum Teil experimentell nicht leicht realisierbaren Bedingungen erfüllt werden.

Was zunächst den Absolutwert der Aufladepotentiale betrifft, so ist vor allem zu bedenken, daß stets zwischen der belichteten Platte und der Gegenelektrode eine Voltaspannungsdifferenz[101]) herrscht, die je nach ihrem Vorzeichen die Anfangsgeschwindigkeiten zu groß oder zu klein erscheinen läßt.

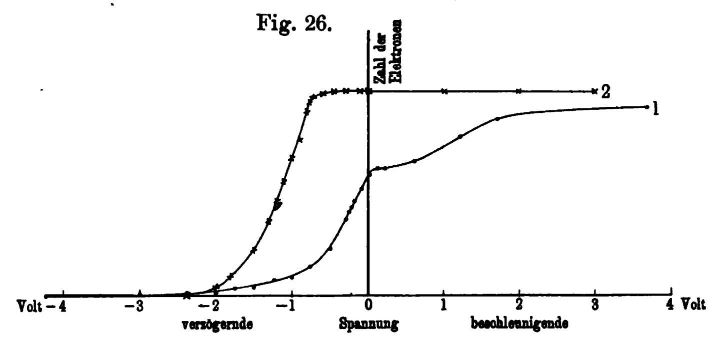
Zu diesem natürlichen Kontaktpotential kommen häufig noch elektrische Doppelschichten gänzlich unkontrollierbarer Art, die unter Umständen 50 Volt und darüber betragen können. Man hat eine Zeitlang geglaubt, solche störende Oberflächenschichten und sonstige Gashäute dadurch zu entfernen, daß man durch die Zelle eine leuchtende Entladung schickt[98, 10]), und in der Tat wurden nach derartiger Vorbehandlung merklich höhere Anfangsgeschwindigkeiten erhalten als sonst, etwa bis zu 6 Volt. v. Baeyer und Tool[11]) haben aber dann gezeigt, daß gerade durch dieses Verfahren an den Elektroden Doppelschichten erzeugt werden, und daß die erhöhten Aufladepotentiale eben dieser Polarisation zuzuschreiben sind. Auf die gleiche Weise sind mit großer Wahrscheinlichkeit auch die verhältnismäßig bedeutenden Steigerungen der Anfangsgeschwindigkeiten zu erklären, die Millikan[117]) und sein Schüler Wright[123]) an Metallplatten fanden, nachdem dieselben sehr lange — zuweilen durch Monate hindurch — im höchsten Vakuum mit dem Licht einer starken Funkenstrecke bestrahlt wurden; hierbei treten offenbar unter dem Einfluß der hohen Schwingungspotentiale lebhafte Entladungen auf, und dadurch bilden sich wiederum an den Elektroden Doppelschichten aus. Aus dem gleichen Grunde wohnt endlich auch allen Messungen von Anfangsgeschwindigkeiten an frisch durch Kathodenzerstäubung[34, 35, 125]) hergestellten Flächen zum mindesten eine große Unsicherheit inne, vor allem, da v. Baeyer gezeigt hat, daß solche Doppelschichten unter Umständen wochenlang erhalten bleiben können.

Das einzige wirkliche Mittel, sich von jeglicher Art der Kontaktspannung unabhängig zu machen, besteht wohl darin, dieselbe

in unmittelbarem Anschluß an die Messung des Aufladepotentials für sich zu bestimmen und dann von dem letzteren abzuziehen.

Zwei andere Faktoren sind geeignet, die Werte des Aufladepotentials kleiner erscheinen zu lassen, als eigentlich den äußeren Anfangsgeschwindigkeiten entspricht. Es ist dies einmal diffus zerstreutes Licht, welches die Gegenelektrode trifft und an ihr Elektronen auslöst, die nun ihrerseits auf die primär belichtete Platte zuwandern und so deren Potential herabsetzen; und zweitens die Reflexion der langsamen, von der belichteten Platte ausgesandten Elektronenstrahlen, die, wenn nicht geeignete Vorsichtsmaßregeln getroffen sind, an der Auffangeelektrode auftritt mit der gleichen Wirkung, wie sie eben für das zerstreute Licht geschildert wurde. Dieser letztere Vorgang kann auch auf die

Fig. 26.



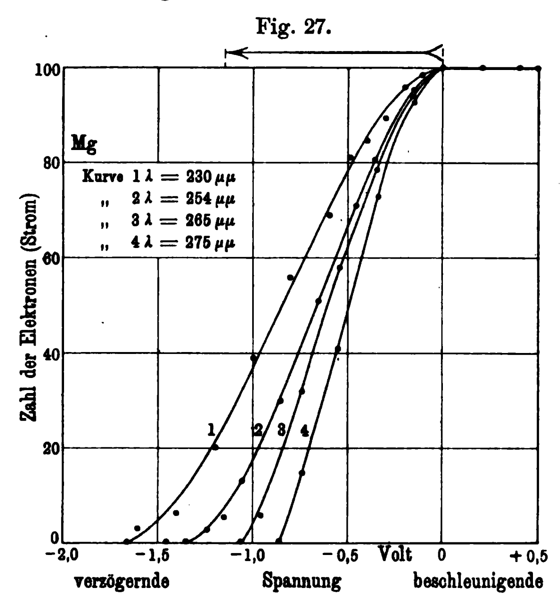
Form der Geschwindigkeitsverteilungskurven einen wesentlichen Einfluß gewinnen. In der Kurve 1 der Fig. 26 ist eine von Lenard[101]) publizierte Messungsreihe reproduziert; dabei geben die Abszissen, die an die Auffangeelektrode angelegten Potentiale, die vom verzögernden (negativen) zu beschleunigenden (positiven) von links nach rechts fortschreiten, die Ordinaten die bei diesen Potentialen auftretenden Stromstärken. Daß Sättigung erst bei nicht unbedeutenden positiven Potentialen erreicht wird, was auf das Vorkommen von negativen Geschwindigkeiten schließen läßt, erklärt Lenard durch das Vorhandensein einer Oberflächenkraft, welche die Elektronen überwinden müssen, um das Metall zu verlassen und zu deren Überwindung ihre Eigengeschwindigkeit teilweise nicht ausreicht. Von dieser Oberflächenkraft soll auch der charakteristische Knick in der Kurve herrühren, der in der Nähe von 0 Volt liegt. Die Existenz dieses Knickpunktes ist

von Klages[89]) bestätigt worden, wurde dagegen von anderen Autoren aufs entschiedenste bestritten. Es darf wohl jetzt als sichergestellt gelten, daß er lediglich durch Reflexion der Elektronen an der Gegenelektrode entsteht, durch welche überhaupt die ganze Verteilungskurve in vollständig willkürlicher Art verzerrt und verschoben werden kann[60, 98]). Diese störende Reflexion läßt sich fast ganz vermeiden, indem man die belichtete Platte der Auffangeelektrode nicht zu nahe gegenüberstellt, indem man die letztere mit Ruß überzieht, oder indem man sie mit einem Drahtnetz umgibt, das gegen sie auf ein negatives Potential aufgeladen ist, so daß die reflektierten Elektronen in diesem Felde gebremst werden; doch können bei Anwendung der letzteren Methode außerordentlich störende Streufelder auftreten[13]).

Wird die Elektronenreflexion durch eines dieser Mittel verhindert, so erhält man keinerlei Knick mehr, sondern Kurven vom Typus 2 in der Fig. 26, die einer Messung von E. Ladenburg und K. Markau[98]) entnommen ist; alle Geschwindigkeiten liegen zwischen 0,8 und 3 Volt, negative Geschwindigkeiten kommen nicht vor. Diese Kurve ist mit dem unzerlegten Licht einer Quecksilberlampe aufgenommen; verwendet man statt dessen spektral zerlegtes Licht, so wird auch, da die Anfangsgeschwindigkeiten von der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängen, im allgemeinen der Geschwindigkeitsbereich verhältnismäßig kleiner. Doch ist nicht zu erwarten, daß selbst bei Bestrahlung mit einer ganz scharfen Spektrallinie sich die Geschwindigkeitsverteilung auf eine einzige wohldefinierte Geschwindigkeit zusammenzieht; denn die Beobachtungsweise gestattet nur, die Geschwindigkeiten normal zur emittierenden Platte zu messen, und da diese Platte stets eine endliche Ausdehnung haben muß, und Elektronen unter allen Winkeln austreten, müssen somit stets auch Geschwindigkeiten vorkommen, die unter der Maximalgeschwindigkeit liegen. Am geringsten ist der Einfluß dieses Fehlers, wenn man eine möglichst kleine emittierende Elektrode im Zentrum einer großen Kugel verwendet. Aber auch dann werden, da die Elektronen aus verschiedenen Schichttiefen stammen, und beim Durchsetzen des Metalles ihre ursprüngliche Energie teilweise verlieren, alle möglichen Geschwindigkeiten vorhanden sein, die zwischen einem gewissen maximalen Werte und Null liegen. Dies ist auch das Resultat, das Richardson und Compton[161]) für eine

ganze Reihe von Kurven erhielten, die an verschiedenen Metallen und bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen wurden und von denen ein Beispiel in der Fig. 27 wiedergegeben ist. Man muß nur die vorhandenen Kontaktpotentiale messen und dementsprechend die ganzen Verteilungskurven sich parallel nach rechts oder links verschieben. Die Größe dieser Verschiebung zur Korrektion der 0-Voltachse ist in der Figur durch einen Pfeil angedeutet. Dabei verschwinden dann immer die ursprünglich scheinbar vorhandenen negativen Geschwindigkeiten, und alle Kurven erreichen ihren

Fig. 27.



Sättigungspunkt genau beim beschleunigenden Potential Null, d. h. die Geschwindigkeiten liegen in der Tat zwischen Null und einem größten Wert, der mit dem Metall und der erregenden Wellenlänge variiert, so daß also der Geschwindigkeitsbereich desto weiter wird, je größer die maximale vorkommende Geschwindigkeit ist.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ist von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig; dies höchst überraschende fundamentale Gesetz verdanken wir Lenard, der es 1902 an Hand der in der Tabelle 17 zusammengestellten Zahlen gefunden hat[101]. Das Gesetz gilt auch noch für die höchsten Momentanintensitäten, die man durch das Licht elektri-

scher Funken erzeugen kann, nur muß man sich bei seiner Nachprüfung vor einer Störung durch die vom Funkenkreis ausgehenden elektrischen Wellen hüten, die sonst durch Beschleunigung der Elektronen ganz außerordentlich hohe „Anfangsgeschwindigkeiten“ bis zu mehreren hundert Volt vortäuschen können[118, 119, 147]).

Tabelle 17.

Intensität des Lichtes	Maximalgeschwindigkeit der Elektronen
276	1,05—1,10 Volt
174	1,12
32	1,10
4,1	1,06

Kohlebogenlicht; relative Einheiten.

Auch von der Temperatur des belichteten Metalles ist die maximale Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen im gleichen Maße unabhängig — untersucht zwischen —180 und +800° —, wie das früher (S. 37) für die Elektronenzahl angegeben wurde[107]).

In spektral zerlegtem Licht nehmen von der langwelligen Empfindlichkeitsgrenze an die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen nach dem Ultraviolett hin stetig zu. Das maximale Aufladepotential, welches, wie wir sahen, der Energie der schnellsten vorkommenden Elektronen proportional ist, läßt sich somit darstellen durch eine Gleichung der Form:

$$P = f_{(\nu)} - p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo f eine beliebige mit ihrem Argument wachsende Funktion ist und p eine Konstante, die sich aus der Grenzbedingung bestimmt: $0 = f_{(\nu_0)} - p$; d. h. p gibt diejenige Wellenlänge ν_0 an, bei der das Elektron eine eben noch hinreichende Energie erhält, um mit der Geschwindigkeit 0 das Metall zu verlassen, oder mit anderen Worten: ep ist die Arbeit, die geleistet werden muß, um das Elektron aus der Metalloberfläche zu entfernen. Dabei bleibt die Frage offen, ob diese Arbeit nur gegen die inneren Atomkräfte verbraucht wird, oder etwa zur Überwindung irgendwelcher Oberflächenkräfte an der Grenzschicht zwischen Metall und Vakuum; im allgemeinen dürften sich wohl beide Arten von Kräften additiv superponieren. Im Gegensatz zu der beobachteten „äußeren“

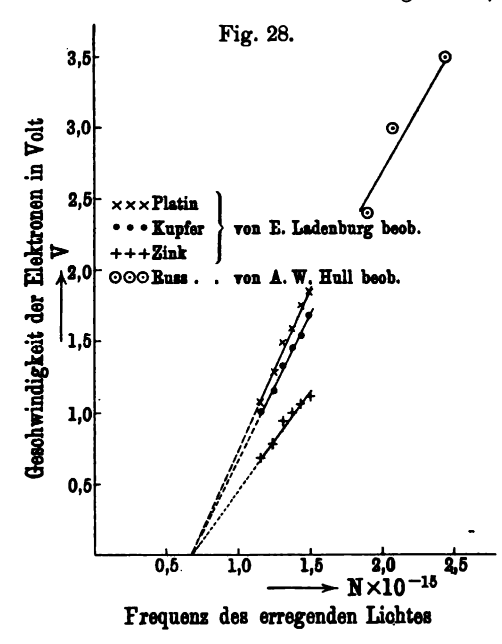
steht daher die „innere“ oder „wahre“ Anfangsgeschwindigkeit, welche das Licht dem Elektron erteilt und die sich der direkten Messung entzieht.

Zur Bestimmung der genaueren Form der Funktion f sind sehr zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, ohne daß es bisher gelungen wäre, das Problem ganz eindeutig zu lösen. E. Ladenburg[96]), von dem die ersten quantitativen Angaben über diese Frage stammen, glaubte anfangs seine Messungen, die, an relativ edlen Metallen ausgeführt, allerdings nur über den schmalen Wellenlängenbereich von 260 $\mu\mu$ bis 210 $\mu\mu$ reichen, am besten durch die Gleichung

$$P = c\nu^2$$

wiedergeben zu können, d. h. die Anfangsgeschwindigkeiten selbst sollten der Frequenz proportional sein. Tatsächlich aber ist die Übereinstimmung nicht schlechter, wenn man statt dessen eine Proportionalität zwischen der Aufladespannung, also der Energie der Elektronen, mit der Schwingungszahl annimmt:

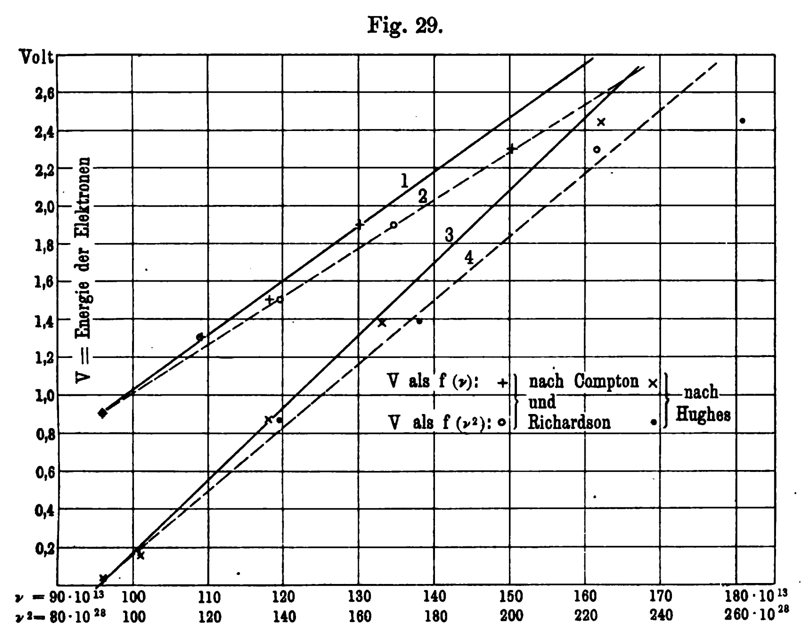
$$P = c\nu - p$$ [86]).



Dieser einfache Ansatz wurde, worauf später ausführlich zurückgekommen werden soll, schon vor den Ladenburgschen Messungen auf Grund theoretischer Überlegungen von Einstein[38]) abgeleitet, und die meisten neueren Arbeiten suchen ihn zu bestätigen. In der Fig. 28 sind die Resultate von E. Ladenburg an Pt, Zn und Cu dargestellt, außerdem die sich diesen Werten ziemlich gut anschließenden Beobachtungen von A. W. Hull an Ruß für das äußerste Schumannviolett (bis $\lambda = 123\,\mu\mu$). Das sicherste Mittel, über die wirkliche Kurvenform Aufschluß zu erhalten, besteht natürlich darin, die Messungen über ein möglichst großes Spektral-

intervall auszudehnen. In der Tat sind auch von Hughes[80]) sowie von Richardson und Compton[161]) eine große Reihe, vor allem unedler, Metalle zu diesem Zweck untersucht worden, nämlich: Na, Al, Mg, Zn, Sn, Bi usw., und die erhaltenen Zahlen lassen sich alle verhältnismäßig gut durch die Einsteinsche Formel wiedergeben. Dabei ist es, da die Geschwindigkeitsverteilungskurven ziemlich symmetrisch verlaufen, gleichgültig, ob man die Maximalgeschwindigkeiten oder die mittleren Geschwindigkeiten in die Kurven einträgt. Nur ist auch hier wieder einzuwenden,

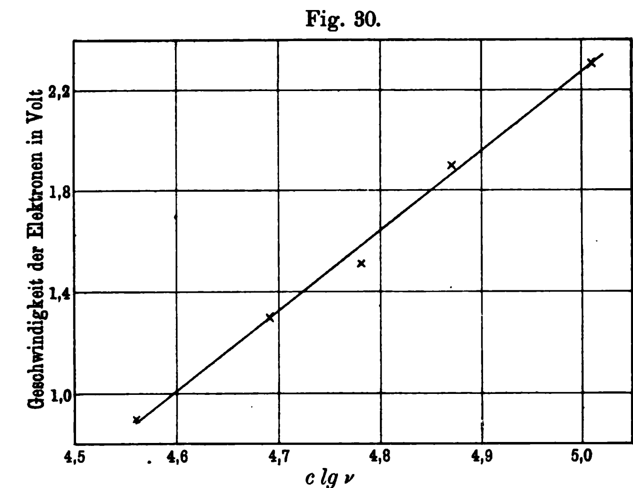
Fig. 29.



daß die Messungen fast ebensogut durch eine Proportionalität von P mit ν^2 dargestellt werden können, wie aus der Fig. 29 für je eine Reihe von Hughes (Cd) und Richardson und Compton (Al) zu sehen ist[161]). In beiden Fällen spricht nur der der kürzesten Wellenlänge entsprechende Punkt mehr für die Proportionalität von P mit ν; doch ist zu bedenken, daß die für diese hohen Frequenzen (bei $\lambda = 200\,\mu\mu$ oder gar $= 184\,\mu\mu$) von einer Quarzlampe ausgestrahlten Energien sehr gering sind so daß die Isolation der bestrahlten Platte sowie der Schutz der Zellenwände gegen zerstreutes Licht ganz außerordentlich gut

sein muß, um das wirklich der Anfangsgeschwindigkeit entsprechende Aufladepotential zu erhalten; anderenfalls muß stets die Geschwindigkeit zu klein gefunden werden. Gleichwohl würde man sich nach den vorhandenen Messungen wohl sicher für die Einsteinsche Formel entscheiden, wenn man überhaupt nur zwischen den zwei angeführten Möglichkeiten: $f(\nu) = c\nu$ oder $= c\nu^2$, die Wahl hätte. Tatsächlich ist das nicht der Fall, und z. B. $f = c . lg \nu$ gibt die Messungen nicht weniger gut wieder, wie für die Zahlen von Richardson und Compton in Fig. 30 gezeigt wird. Solange das Spektralintervall nicht noch weiter ausgedehnt

Fig. 30.



und die Beobachtungen noch gehäuft werden, scheint eben fast jede Funktion, die langsam mit ihrem Argument wächst, annähernd das gleiche zu leisten.

Ein bezeichnendes Beispiel hierfür sind die Resultate von J. Kunz und seiner Schüler, die im übrigen hier nicht berücksichtigt wurden, weil sie unseres Erachtens an Sicherheit hinter den anderen zurückstehen und auch sonst keine neuen Gesichtspunkte liefern. Kunz hatte ursprünglich die Einsteinsche Formel zu bestätigen geglaubt [92]), hat aber dann auf Grund gewisser von J. J. Thomson stammender Überlegungen über die Struktur des Äthers eine eigene Theorie entwickelt, wonach P mit ν^2 wachsen soll und auch dies bestätigt [25, 94]); dann hat Compton [23]) gezeigt, daß die Kunzschen Werte sogar noch besser durch eine Proportionalität von P mit ν^3 dargestellt werden können.

Ähnliche Unsicherheiten wie über die Beziehungen zwischen der Frequenz des erregenden Lichtes und den Anfangsgeschwindig-

keiten der Elektronen an einem gegebenen Metall bestehen auch noch über die Absolutwerte dieser Anfangsgeschwindigkeiten, sowie über deren Abhängigkeit vom Material der belichteten Platte. Hier ist, wie leicht verständlich, die höchste Reinheit der Oberfläche von größter Bedeutung. Noch so geringe Oxydschichten u. dgl. können die Resultate vollständig verschieben. Nun hat zwar Hughes[80]) bei seinen Versuchen großen Wert auf die Reinheit der Metalle gelegt und zu diesem Zweck die zu belichtenden Flächen durch Destillation im Vakuum hergestellt; gleichwohl war augenscheinlich die Bildung störender Oberflächenschichten noch nicht hinreichend ausgeschlossen, wie aus der viel zu weit bei kurzen Wellenlängen liegenden Empfindlichkeitsgrenze mancher Metalle, z. B. des Ca, folgt. Vor allem aber hat Hughes die sicher vorhandenen Voltadifferenzen ganz außer acht gelassen, und hat somit in seinen Werten ein unbekanntes additives Glied, das mehrere Volt, d. h. unter Umständen ein Vielfaches der wirklich zu bestimmenden Größen, betragen kann. Wohl die ersten, die diese von den Kontaktpotentialen herrührenden Störungen konsequent eliminiert haben, sind Richardson und Compton[22, 161]), [vgl. auch [13])]; sie kommen so, indem sie die nötigen Korrekturen anbringen, zu dem Schluß, daß bei einer gegebenen Wellenlänge die Anfangsgeschwindigkeit desto größer ist, je elektropositiver das Metall ist; daraus folgt ohne weiteres, da die Anfangsgeschwindigkeiten mit der Frequenz des Lichtes abnehmen, das altbekannte Resultat, daß die Wellenlänge λ_0, bei der die Elektronen mit der Geschwindigkeit 0 austreten, d. h. die Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit, bei den am stärksten elektropositiven Metallen am weitesten gegen das rote Ende des Spektrums zu liegt. Doch sind, obwohl diese Reihenfolge sicher richtig ist, die Absolutwerte für die durch Extrapolation nach der Einsteinschen Formel berechneten λ_0 sowohl wie für die den Elektronenenergien entsprechenden P bei allen $\lambda > \lambda_0$ nicht die tatsächlich für die betreffenden Elemente charakteristischen, weil nicht für wirklich saubere Metalloberflächen gesorgt wurde.

Die meisten Metalle sind vor dem Einsetzen ins Vakuum nur abgekratzt, das Natrium mit einer Stahlklinge im Vakuum geschnitten; es existiert also bei diesen Versuchen vor allem für die unedleren Metalle außer der eigentlichen Abtrennungsarbeit p noch eine zu überwindende merkliche Oberflächenkraft, welche die Energie der Elektronen bei ihrem Austritt um einen unbekannten Faktor vermindert.

Es ist vielleicht nicht unangebracht, hier noch einmal die sämtlichen experimentellen Bedingungen zusammenzustellen, die erfüllt sein müssen, um die Anfangsgeschwindigkeiten der durch Licht ausgelösten Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge als charakteristische Materialkonstanten richtig zu messen, und die bisher nie alle gleichzeitig von einem Beobachter eingehalten worden sind. Die Lichtenergie muß groß genug sein, daß bei der gegebenen Isolation das Aufladepotential P unabhängig von der Lichtstärke ist. Die belichtete Platte muß optisch vollkommen spiegeln, um diffus-zerstreutes-Licht zu vermeiden; sie muß relativ klein sein und im Zentrum einer Kugel stehen, damit alle Elektronen möglichst in Richtung der elektrischen Kraftlinien abfliegen. Die Auffangeelektrode muß weit entfernt sein, um reflektierte Elektronen zu vermeiden. Kontaktpotentiale müssen entweder dadurch, daß die ganze Zellenoberfläche aus dem gleichen Material besteht, vermieden oder durch Messung eliminiert werden.

Die bis jetzt feststehenden Resultate sind: die Absolutwerte der Anfangsgeschwindigkeiten liegen zwischen 0 und 3 Volt; sie sind von der Lichtenergie und der Temperatur unabhängig. Jeder Wellenlänge entspricht an einem gegebenen Material eine Geschwindigkeitsverteilung von 0 Volt bis zu einem Maximalwert; dieser liegt desto höher, je elektropositiver das Metall und je kleiner die Wellenlänge ist. Der Zusammenhang zwischen der Maximalgeschwindigkeit und der Schwingungszahl des erregenden Lichtes läßt sich mit guter Annäherung darstellen durch die Formel: $P = \text{const.}\,\nu - p$.

Die Unabhängigkeit der Elektronenenergie von der Intensität des erregenden Lichtes und der spezifische Einfluß der Frequenz ist zunächst ein für unsere üblichen Vorstellungen höchst merkwürdiges Resultat. Einstein[38]) hat bereits im Jahre 1905 — noch ehe Messungen über den Zusammenhang zwischen Aufladepotential und Frequenz vorlagen — den obigen Ansatz auf Grund theoretischer Überlegungen abgeleitet und zwar in der Form

$$e.P = h.\nu - p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Dabei ist h das von Planck eingeführte Wirkungsquantum, eine universelle Naturkonstante von der Dimension Zeit $\times$ Energie und dem Zahlenwert $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg.sec; nach der Planckschen

Theorie soll ein Resonator bei der Emission von Strahlungsenergie der Frequenz ν nur Beträge abgeben können, die ganzen Vielfachen der Größe $h.\nu$ entsprechen. Einstein hat diese Vorstellungen auch auf die Emission kinetischer Energie ausgedehnt, wie sie im normalen Photoeffekt auftritt. Danach kann ein Elektron, unabhängig von der Intensität des erregenden Lichtes, sein Atom bei Bestrahlung mit Licht von der Frequenz ν nur verlassen, wenn es den Energiebetrag $h.\nu$ — oder ein ganzzahliges Vielfaches desselben — erhält. Ein Teil dieser Energie, p, geht beim Passieren der Oberfläche gegen Voltapotentiale und andere verzögernde Kräfte verloren, und somit beobachtet man im Außenraum die Energie, die durch die obige Formel dargestellt wird. Der Einsteinsche Ansatz ist zunächst rein formal, eine stichhaltige Herleitung desselben gibt es noch nicht, aber er wird allen bisher bekannten Beobachtungen gerecht:

Multipliziert man irgend eine Frequenz des sichtbaren oder ultravioletten Spektrums, also des Wellenlängengebietes zwischen 800 und 100 $\mu\mu$, mit h, so kommt man auf Energien, wie sie einer Beschleunigung der Elektronen durch 1 bis 12 Volt entsprechen; in der Tat haben alle bisher beobachteten Geschwindigkeiten der Elektronen die Größenordnung einiger Volt ergeben. Die Neigung der Geraden, welche nach dem Einsteinschen Gesetz die Beziehung zwischen Energie und Frequenz darstellt, muß für alle Materialien die gleiche sein, und aus ihr muß sich ganz unabhängig von dem Absolutwert der Aufladepotentiale wiederum die Konstante h berechnen lassen. Auch hier ergibt sich nach den meisten Beobachtungen in guter Übereinstimmung die richtige Größenordnung, nämlich im Mittel etwa $5{,}5 . 10^{-27}$. Ja, dieser lineare Anstieg der Energie mit wachsender Frequenz führt sogar — und darin sehen wir die Hauptstütze des Einsteinschen Ansatzes — für die Wellenlängen des Röntgenspektrums (λ Größenordnung 10^{-9} cm) auf Geschwindigkeiten von etwa $6 . 10^4$ Volt, wie sie die photoelektrischen, von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen tatsächlich besitzen. Die Emission muß nach der Gleichung (6) aufhören, sobald $h\nu . \leqq p$ wird, d. h. die Gleichung verlangt eine langwellige Grenze des normalen Photoeffektes, die, ganz entsprechend den Beobachtungen, bei um so größeren Wellenlängen liegt, je kleiner das Voltapotential p, d. h. je elektropositiver das bestrahlte Atom ist. Natürlich erscheint es sehr verlockend,

aus dem Werte ν_0 der langwelligen Grenze die Minimalenergie $h\nu_0$ zu berechnen[38,160]), die das Elektron zum Verlassen des Atom- oder Molekülverbandes gebraucht, also eine Art Ionisierungsspannung. Aber wir haben bereits darauf hingewiesen und werden im zehnten Kapitel noch weiter sehen, daß die Schwierigkeiten einer eindeutigen und jederzeit reproduzierbaren Bestimmung noch lange nicht überwunden sind.

Über den Mechanismus des normalen Photoeffektes sagt uns der Einsteinsche Ansatz nicht das geringste. Derselbe ist zurzeit noch fast gänzlich unbekannt; einige der Hauptschwierigkeiten in seiner Deutung werden im zehnten Kapitel noch besprochen.

Siebentes Kapitel.

Der Photoeffekt an nicht metallisch leitenden Körpern.

Wir haben im zweiten Kapitel betont, daß prinzipiell zwischen dem lichtelektrischen Normaleffekt der Metalle und der von Licht an Isolatoren ausgelösten Elektronenemission — soweit nicht photochemische Vorgänge mitspielen — kein Unterschied zu machen ist. Wenn wir die Nichtmetalle gleichwohl gesondert behandeln, so geschieht dies nur, weil für sie die meisten in dem vorigen Kapitel besprochenen Probleme noch ungelöst sind und uns außer der — teilweise nicht einmal völlig sichergestellten — Existenz des Effektes nur vereinzelte unter sich nicht verknüpfbare Tatsachen bekannt sind und zuverlässige quantitative Angaben fast ganz fehlen. Das liegt in erster Linie daran, daß die für die Beobachtungen an Metallen so fruchtbaren Methoden der Spannungs- und Strommessungen (vgl. S. 5 u. 52), wenn es sich um mehr als qualitative Resultate handelt, für Isolatoren versagen: eben infolge der sehr geringen Leitfähigkeit und der dabei noch häufig auftretenden Neigung zur Rückstandbildung, treten, sobald der Photoeffekt einsetzt, positive Oberflächenladungen auf, welche das etwa vorhandene äußere beschleunigende Feld aufheben; infolgedessen nimmt bei guten Isolatoren die anfangs verhältnismäßig lebhafte Elektronenemission rasch ab, unter Umständen

bis zu vollständigem Verschwinden. Sättigung, d. h. Unabhängigkeit der beobachteten Elektronenzahl von der Hilfsspannung (vgl. Fig. 2), ist unter diesen Umständen auch im höchsten Vakuum natürlich überhaupt nicht zu erhalten; so gibt Lenard[106]) für den Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Stromstärke und angelegtem Potential die in der Tabelle 18 eingetragenen, an einem SrBiNa-Phosphor gemessenen Zahlen.

Tabelle 18.

Spannung in Volt	— 2	0	+ 2	100	200
Stromstärke in willkürlichen Einheiten. .	0	0,53	1,27	2,8	3,5

In anderen Fällen konnte auch bei 500 oder sogar 1000 Volt noch im entferntesten nicht Sättigung erreicht werden. Dem entspricht, daß, wie stets bei mangelnder Sättigung, keine Proportionalität zwischen der Zahl der emittierten Elektronen und der Stärke des erregenden Lichtes vorhanden ist. In dem oben angeführten Fall eines SrBiNa-Phosphors z. B. wächst die Stromstärke nur um das Fünffache, wenn die photometrisch gemessenen Intensitäten des Lichtes sich wie 1 : 10 verhalten.

Ebenso ist es schwer, von einem bestimmten Aufladepotential zu sprechen, da ja natürlich im Inneren des Isolators ein Spannungsgefälle vorhanden ist. Bis zu einem gewissen Grad lassen sich diese Schwierigkeiten dadurch vermindern, daß man nur sehr dünne Schichten des Nichtleiters verwendet, oder daß man durch Erhitzen, Bestrahlen mit Ra und ähnliche Kunstgriffe zeitweise die Leitfähigkeit erhöht und so die sich bildenden Volumenladungen wieder beseitigt. Wegen der geringen Intensität der Wirkungen sind die meisten Messungen mit spektral unzerlegtem Licht ausgeführt worden. In diesem Fall tritt häufig noch, z. B. an Phosphoren, an Schwefel und anderen unter der Wirkung des im Spektrum meist sehr lebhaften sichtbaren Lichtes ein anderer Effekt auf, der sich der nur von ultravioletter Strahlung ausgelösten lichtelektrischen Elektronenemission überlagert: der von Lenard und Saeland entdeckte aktinodielektrische Effekt[19,61,106,155]). Er besteht darin, daß bei Bestrahlung auch schon mit relativ großen Wellenlängen (bis über 600 $\mu\mu$) die Leitfähigkeit des Materials sich erhöht, unabhängig vom Vorzeichen der angelegten

Spannung. Es handelt sich hier also nicht um Emission von Elektronen, und somit fällt diese Wirkung nicht unter die im Rahmen dieses Buches zu besprechenden Erscheinungen; doch kann sie, wenn nicht berücksichtigt, die Resultate über den Photoeffekt der Isolatoren merklich fälschen.

Sichergestellt ist die Tatsache, daß unter der Wirkung sehr kurzwelligen Lichtes eine Reihe von Isolatoren Elektronen emittieren, deren Anfangsgeschwindigkeiten — wie z. B. aus der Tabelle 18 folgt — von der gleichen Größenordnung sind, wie bei den Metallen: sie liegen zwischen 0 und 2 Volt. Nach Reiger [157]) sind — der Empfindlichkeit nach geordnet — Ebonit, Siegellack, Glimmer, Kolophonium und Wachs lichtelektrisch erregbar; die besonders starke Elektronenemission des Glases, die der gleiche Autor gefunden hat, dürfte wohl durch Oberflächenschichten zu erklären sein, deren Bildung bei Berührung des stark hygroskopischen Glases mit atmosphärischer Luft gar nicht zu vermeiden ist. Die Angaben Ch. Butmans, daß Schwefel bei Bestrahlung mit Wellenlängen, $\lambda > 320\,\mu\mu$ (hinter Glas), Elektronen aussendet, steht im Widerspruch mit allen sonstigen Erfahrungen und bedarf zum mindesten noch der Nachprüfung [18, 19]). Dagegen emittieren eine ganze Reihe „natürlicher Mineralien“, wie Kalkspat, Granit u. a. m. unter der Wirkung des Sonnenlichtes Elektronen [43]); Eis ist bis oberhalb $200\,\mu\mu$ noch erregbar, worauf bei Besprechung der lichtelektrischen Erscheinungen am Wasser noch weiter eingegangen werden soll [126a]).

Eine besondere Stellung unter den Isolatoren nehmen die Metallsalze ein, die sich in mancher Beziehung ohne weiteres an die im vierten Kapitel behandelten Legierungen und Verbindungen anschließen. Leider sind die hier in Betracht kommenden Versuche fast durchweg mit spektral unzerlegtem Licht angestellt worden, und man findet meistens nur den ganz vagen Begriff der „Empfindlichkeit“, d. h. relative Werte für die Anzahl der Elektronen, bezogen auf die gleiche auffallende Lichtenergie und ohne Rücksicht auf die spektrale Verteilung der Lichtenergie einerseits und die Abhängigkeit des Photoeffektes von der Wellenlänge andererseits.

Trotzdem kann man bei Kenntnis der verwendeten Lichtquelle und einer Schätzung ihrer spektralen Intensitätsverteilung den vorliegenden Messungen wohl mit einiger Sicherheit entnehmen,

daß auch hier die lichtelektrische Emission bei um so kürzeren Wellenlängen beginnt, je mehr elektronegative Komponenten das Salz enthält. Wir erwähnten schon, daß Verbindungen des K mit P und S oberhalb 350 $\mu\mu$ nicht mehr erregbar sind. Analog emittieren Halogenverbindungen, Sulfide und Telluride[74,158]) der Metalle erst wenig oberhalb $\lambda = 200\,\mu\mu$, während Mineralien, die durch kolloidale Abscheidung ihrer Metalle lebhaft gefärbt sind, z. B. blauer Flußspat[48]), violettes Steinsalz[47]) und dergleichen natürlich schon bei Wellenlängen ansprechen, die erheblich größer sind als diejenigen, die für die gleichen Substanzen ohne Metalleinschlüsse in Frage kommen.

Auch findet man eine Stütze für die Annahme, daß die Elektronenemission eines Metallatoms desto mehr erschwert wird, je fester es chemisch an andere elektronegative Atome gebunden ist. G. A. Dima[36]) hat gezeigt, daß Metallsalze bei gleicher Säure und Base stets eine größere Emission ergeben, wenn das Metallatom mit geringerer Wertigkeit auftritt, die Bindung an das elektronegative Element also weniger fest ist. Einige seiner Zahlen finden sich in der folgenden Tabelle, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob eine Vergrößerung der Emission durch ein Verrücken der langwelligen Grenze oder durch eine Steigerung der Ausbeute lediglich im Gebiet der kleinen Wellenlängen hervorgerufen wird. Freilich ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß die aus der Tabelle 19 ersichtlichen Differenzen nicht zum mindesten teilweise durch bei den Messungen nicht berücksichtigte Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen Salze zu erklären sind.

Tabelle 19.

Name des Salzes	SnS	Cu_2Cl_2	Hg_2O	Cr_2O_3	$FeCl_2$	Metall mit geringer Wertigkeit
Lichtelektrische Stromstärke in willkürlichen Einheiten .	1440	50000	280	50	26	
Name des Salzes	SnS_2	$CuCl_2$	HgO	CrO_3	$FeCl_6$	Metall mit hoher Wertigkeit
Lichtelektrische Stromstärke in willkürlichen Einheiten .	186	10	70	<1	<1	

Ob chemische Verbindungen in einzelnen Fällen pro Kalorie absorbierter Lichtenergie eine größere Elektronenausbeute geben können als ceteris paribus die reinen Metalle, ist zurzeit nicht

zu entscheiden, erscheint uns jedoch auf Grund des bisher bekannten Materials wenig wahrscheinlich. Hingegen hat es als sicher zu gelten, daß viele Oxyde, Sulfide und dergleichen, die meistens durch eine sehr starke Lichtabsorption ausgezeichnet sind, im spektral unzerlegten Licht zwischen 300 und 200 $\mu\mu$ eine Elektronenemission ergeben, die, auf gleiche auffallende Lichtenergie bezogen, die Emission blanker Metalle zuweilen übertreffen kann [74]).

Sehr verwickelt liegt die Sache bei manchen Halogensalzen, Silberjodid und ähnlichen, die durch Belichtung chemisch verändert werden. Vermutlich werden, wie auch Haber und Just*) für einige konkrete Beispiele gezeigt haben, bei sehr vielen chemischen Umsetzungen Elektronen ausgesandt, und mit einem derartigen Effekt hat man es offenbar auch bei den genannten photochemischen Vorgängen zu tun, d. h. es handelt sich hier nur um eine sekundär — nämlich auf dem Wege über die chemische Reaktion — vom Licht ausgelöste Wirkung und somit nicht um einen Photoeffekt in unserem Sinne. Dementsprechend gelten hier auch nicht die für den letzteren aufgestellten Gesetze über die langwellige Empfindlichkeitsgrenze usw.

Es ist gelegentlich die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Metallsalze selbst überhaupt nicht lichtelektrisch empfindlich wären, sondern daß dieselben zunächst durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht photochemisch verändert werden, indem reines Metall kolloidal ausgeschieden wird, und daß der tatsächlich beobachtete Photoeffekt nur diesen Metallteilchen zuzuschreiben ist [81]). Obwohl eine solche Veränderung der Salze durch die kurzwelligen Strahlen nicht ausgeschlossen ist — man denke nur etwa an die Färbung von NaCl unter der Wirkung von Kathodenstrahlen — dürfte diese Hypothese nur für bestimmte Verbindungen mit dem wirklichen Sachverhalt übereinstimmen. So sind ja z. B. Kupfer- und Messingoxydplatten sehr oft und unter den verschiedensten Verhältnissen untersucht worden und haben nicht nur stets eine recht bedeutende Elektronenemission ergeben, sondern dieselbe zeichnet sich sogar immer durch besondere Konstanz aus, eben weil das Oxyd durch die atmosphärische Luft oder sonstige anwesende elektronegative Gase nicht mehr merklich verändert wird.

Auch die Phosphoreszenzerscheinungen sind im gewissen Sinn wohl als photochemische Vorgänge anzusehen, doch bestehen dieselben nicht in dauernden chemischen Umsetzungen, und keineswegs kann die dabei auftretende Elektronenemission als sekun-

*) F. Haber, Phys. Zeitschr. 12, 1039 (1911).

däre Wirkung einer solchen Umsetzung angesprochen werden. Umgekehrt ist vielmehr nach Lenards[103,104]) Ansicht die Abspaltung von Elektronen aus dem Molekülkomplex das Wesentliche des ganzen Vorganges und die für die Phosphoreszenz charakteristische Lichtwirkung nur eine aus der Rückkehr der Elektronen zu ihren Molekülen resultierende Folge.

Nach Beobachtungen von Elster und Geitel[40,43]) sind phosphoreszierende Substanzen ähnlich den natürlichen fluoreszierenden Mineralien lichtelektrisch empfindlich; Lenard hat gefunden, daß diese Empfindlichkeit bis zu desto größeren Wellenlängen reicht, je weiter ins Sichtbare hinein die Phosphoreszenz erregt werden kann, so daß beide Effekte ungefähr bei der gleichen Frequenz abschneiden (s. Tabelle 20). Dagegen hängt die Intensität der lichtelektrischen Wirkung nicht mit der gleichzeitig vorhandenen Phosphoreszenzhelligkeit zusammen.

Die von Lenard untersuchten Phosphore bestehen aus einem Erdalkalisulfid, dem eine minimale Menge eines Metalles vom Atomgewicht < 53 beigemengt ist und das mit diesem in einem indifferenten Flußmittel zusammengeschmolzen ist, z. B. $CaS + Bi + Na_2SO_4$. Nur die wirklichen stark leuchtenden Phosphore von der eben angegebenen Zusammensetzung geben bei Bestrahlung lebhafte Elektronenemission (im Höchstfall etwa so viel wie frisch abgeschmirgeltes Magnesiummetall, was natürlich nur die ungefähre Größenordnung andeuten soll). Die einzelnen Bestandteile dagegen, die auch nicht leuchten, sind nur sehr schwach photoelektrisch erregbar, wodurch der innige Zusammenhang beider Effekte einwandfrei nachgewiesen ist.

Damit wird auch die Hypothese Butmans hinfällig, der, da nach seinen Beobachtungen der Schwefel allein von den in Betracht kommenden Komponenten oberhalb 300 $\mu\mu$ lichtelektrisch empfindlich sei, diesem die ganze Elektronenemission zuschreibt[18, 20, 103]).

Infolge des schlechten Leitvermögens mancher Phosphore sinkt, wie auch bei anderen Isolatoren, der lichtelektrisch ausgelöste Strom bald auf 0; dies ist aber nicht durch eine positive Ladung der gesamten Oberfläche zu erklären, wie sich aus der emittierten Elektrizitätsmenge, der Kapazität des Systems und der angelegten beschleunigenden Spannung berechnen läßt; vielmehr muß man annehmen, daß für die Elektronenemission nicht der ganze Phosphor, sondern nur die wenigen komplexen Moleküle — „Zentren“ —

in Betracht kommen, welche neben dem Erdalkalimetall und dem Schwefel auch Atome des wirksamen Metalles, in obigem Beispiel also des Bi, enthalten, und daß sich somit an diesen Molekülen starke lokale Spannungsgefälle ausbilden, welche das äußere beschleunigende Feld aufheben [106]). Diese Auffassung wird weiter bestätigt durch die Tatsache, daß bei geringem Wismutgehalt die gesamte aufgespeicherte Lichtenergie — die „Lichtsumme“ — diesem Gehalt proportional wird [103]). Nach sorgfältigen Messungen über die gesamte bei der Phosphoreszenz ausgestrahlte Lichtenergie läßt sich unter Zugrundelegung der Planckschen Energiequantenhypothese berechnen, daß von jedem Bi-Atom bis zu vier Elektronen abgetrennt werden. Wird die Belichtung unterbrochen, so dauert im allgemeinen das Leuchten an, die Elektronenemission aber setzt unter allen Umständen sofort aus. Nach Lenard hat man sich auf Grund dieser von ihm und seinen Mitarbeitern gefundenen Tatsachen den Vorgang demnach so vorzustellen, daß durch die Bestrahlung mit wirksamem Licht Elektronen aus den Zentren befreit werden, die nur zu geringen Teilen die Oberfläche verlassen können, während die übrigen in der Umgebung, vermutlich an den S-Atomen, festgehalten werden und, infolge der Wärmebewegung dieser Atome wieder befreit, allmählich zu ihren Zentren zurückkehren [104]). Bei diesem letzteren Vorgang lösen sie mit Hilfe eines Zwischenmechanismus, auf den nicht näher eingegangen werden kann, die Emission der Phosphoreszenzbande aus und setzen so ihre durch die Absorption des erregenden Lichtes aufgestapelte potentielle Energie wieder in kinetische Energie bzw. in Strahlung um*). Die Phosphoreszenz wäre danach als eine Art Umkehrung des lichtelektrischen Effektes anzusehen, und es erscheint vielleicht nicht aussichtslos, auf diesem Wege gewissermaßen von rückwärts weiter in den Mechanismus des normalen Photoeffektes einzudringen; denn daß es sich hier nicht um selektive, sondern um normale Effekte handelt, dürfte aus dem Folgenden wahrscheinlich werden.

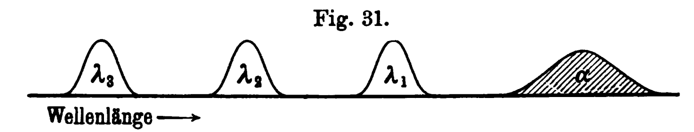
Die Emission einer bestimmten Phosphoreszenzbande kann nicht durch Bestrahlung des Phosphors mit Licht jeder beliebigen

*) Wegen der weiteren Einzelheiten der Lenardschen Vorstellung, speziell auch was den Übertragungsmechanismus, den Temperatureinfluß und anderes betrifft, muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.



Farbe, die etwa unter der Grenzwellenlänge liegt, hervorgerufen werden, sondern nur bei Erregung mit Schwingungszahlen, die ganz bestimmten, ziemlich engen Spektralgebieten angehören, und zwar existieren für jede Emissionsbande α mehrere, meist drei Erregungsgebiete λ_1, λ_2, λ_3 (vgl. Fig. 31). Da nun die Erregung der Phosphoreszenz zwangsläufig mit lichtelektrischer Wirkung gekoppelt sein soll, schließt Lenard, daß auch der Photoeffekt selektiv auf bestimmte Spektralgebiete beschränkt sein muß [102]). Doch liegt keinerlei Grund vor, anzunehmen, daß es sich hier um einen selektiven Effekt in dem Sinne handelt, in welchem wir den Begriff des selektiven Photoeffektes eingeführt haben, nämlich als eine Emission, bei der die Zahl der pro Kalorie absorbierter Energie austretenden Elektronen für ein Wellenlängenintervall ein Maximum besitzt, ohne daß dies Maximum nur durch optische Singularitäten hervorgerufen wird*). Denn nach Versuchen Walters**) stellen die selektiven Erregungsbanden der

Fig. 31.



Phosphoreszenz nichts anderes dar, als Banden selektiver optischer Absorption: an den Stellen ihrer größten Phosphoreszenzerregbarkeit haben die Phosphore auch Maxima der optischen Absorption, und die dazwischen liegenden Minima der Absorption und Phosphoreszenzerregbarkeit fallen gleichfalls zusammen. Es ist somit noch unentschieden, ob, wenn man gleiche absorbierte Lichtenergie zugrunde legt, die Maxima der Phosphoreszenzerregbarkeit erhalten bleiben. Dazu kommt noch, daß niemals nachgewiesen wurde, ob wirklich die lichtelektrische Emission für die Wellenlängen größter Phosphoreszenzerregbarkeit auch ihrerseits Maxima aufweist. Es steht nur fest, daß ungefähr in dem Spektralbereich, in welchem Phosphoreszenz erregt werden kann, die Phosphore auch lichtelektrisch empfindlich sind; aus den von Lenard und Saeland [106]) angegebenen, nicht auf gleiche Energie des Lichtes umgerechneten Zahlen der Tabelle 20 folgt im Gegenteil, wenn man den außerordentlich raschen Abfall nach dem Ultraviolett

---

*) Vgl. z. B. das über das Ca Gesagte S. 41. — **) B. Walter, Phys. Zeitschr. 13, 6 (1912).

zu bedenkt, der für die Energieverteilung der bei den Versuchen verwandten Nernstlampe charakteristisch ist, daß für alle untersuchten Phosphore die Zahl der emittierten Elektronen, sogar bezogen auf gleiche auffallende Lichtintensitäten mit wachsender Frequenz stark zunimmt, d. h. daß es sich wie bei den anderen Isolatoren um keinen selektiven, sondern um einen normalen Photoeffekt handelt.

Tabelle 20.

Phosphor	Lichtelektrische Stromstärke in willkürlichen Einheiten — Ungefähre Wellenlänge in $\mu\mu$					Ungefähre Grenzwellenlänge der Phosphoreszenzerregbarkeit
	etwa 300–480	360–600	>470	>500	>600	
	Blau-ultraviolett	Blaugrün	Fluoreszenz-gelatinefilter	Gelb	Rot	
$BaCuLi_3BO_4$ . .	35	60	22	15	0	520 $\mu\mu$
$BaBiK_2B_6O_{10}$ . .	42	60	18	4	0	520 „
Sr Bi Na	35	45	8	0	0	470 „
Ca Bi Na	70	83	0	0	0	440 „
Ca Pb Na	60	45	0	0	0	370 „

Ähnlich den Phosphoren zeigen auch eine Reihe fluoreszierender organischer Substanzen, allerdings meist erst unterhalb 300 $\mu\mu$, eine lichtelektrische Elektronenemission. Für dieselben hat J. Stark[174]) eine Anschauung entwickelt, die der eben behandelten Lenardschen Phosphoreszenztheorie ganz analog ist, indem wieder der Leuchtvorgang durch die Abspaltung bzw. die darauffolgende Rückkehr eines Elektrons hervorgerufen werden soll, mit dem einen Unterschied, daß hier auch relativ langwellige Spektralgebiete existieren, innerhalb deren Fluoreszenz erregt werden kann ohne gleichzeitige lichtelektrische Auslösung von Elektronen. In diesen Gebieten sollen die „Valenzelektronen“ nur gelockert werden, ohne den Molekülkomplex ganz zu verlassen und bei ihrer Rückkehr in die Normallage die Fluoreszenz hervorrufen. Neben solchen Banden existieren aber stets noch andere weiter im Ultraviolett gelegene, in welcher Fluoreszenz und Photoeffekt gleichzeitig erregt werden. Die Versuche Starks, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzhelligkeit und Anzahl der ausgelösten Elektronen zu konstruieren, scheinen nicht recht überzeugend, schon weil wegen der nicht berücksichtigten Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit der Substanzen

die verschiedenen Messungen unter sich nicht vergleichbar sein dürften [179]). Auch sonst wird der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Photoeffekt von vielen Autoren bestritten [128,191,191a]). Und solange nicht mehr Beobachtungen vorliegen, vor allem auch in bezug auf die spektrale Erregungsverteilung beider Effekte, ist kaum zu entscheiden, ob man es wirklich mit dem von der Theorie geforderten inneren Zusammenhang zu tun hat, oder mehr oder weniger nur mit einem ungefähren zufälligen Zusammenfallen für die langwellige Grenze des Photoeffektes und mancher Fluoreszenzerregbarkeitsbanden. Bis jetzt kann man mit Sicherheit nicht mehr sagen, als daß im allgemeinen fluoreszierende Substanzen im Ultraviolett zum Leuchten erregt werden können und dort auch lichtelektrisch empfindlich sind; dagegen wurde noch niemals gezeigt, daß beide Effekte mit zunehmender Frequenz etwa bei irgend einer Wellenlänge gleichzeitig wieder abnehmen. Auch herrschen über die wirkliche Grenze lichtelektrischer Erregbarkeit fluoreszierender Substanzen noch große Unsicherheiten. So liegt diese Grenze für Anthracen nach Hughes [81]) bei $\lambda = 215\,\mu\mu$, nach Pauli [128]) bei $\lambda = 420\,\mu\mu$, nach Volmer [191]) bei $\lambda = 225\,\mu\mu$.

Fluoreszierende Lösungen sind zum mindesten oberhalb $200\,\mu\mu$ lichtelektrisch nicht empfindlich. Effekte, die man früher an Lösungen von Anilinfarbstoffen beobachtet zu haben glaubte, gehören tatsächlich den festen Körpern an, die sich mit der Zeit in dünnen Häuten kolloidal an der Oberfläche abscheiden [130,158]). Auch wässerige Lösungen von anorganischen Salzen, wie Kaliumnitrat, Bariumnitrat und ähnlichen in beliebig hoher Konzentration, emittieren bei Belichtung mit Wellenlängen über $200\,\mu\mu$ keine Elektronen [126]); dasselbe gilt für destilliertes Wasser, dagegen besitzt Wasser unterhalb $200\,\mu\mu$ eine sehr merkliche photoelektrische Empfindlichkeit, die mit abnehmender Wellenlänge weiter wächst, aber selbst bei etwa $130\,\mu\mu$ erst etwa 0,25 Proz. von der einer Kupferoxydplatte beträgt [126a]). Sie wird durch Zusatz von Schwefelsäure (bis 20 Proz.) oder Salpetersäure nicht wesentlich verändert, dagegen durch Beimischung von Ammoniak um etwa 20 Proz. erhöht. Werden Salze im Wasser gelöst, so hat dies bei gleicher Basis je nach der Säure einen ganz verschiedenen Einfluß. Chloride von K und Na schwächen bei gleicher auffallender Lichtenergie die auftretenden Photoströme gegenüber denen am reinen Wasser. Sulfate, Nitrate und Carbonate der

gleichen Metalle verstärken sie, und zwar scheint die Wirkung in beiden Fällen wesentlich auf einer Verschiebung der spektralen Empfindlichkeitsgrenze zu bestehen, die im ersten Fall nach kleineren, im zweiten nach größeren Wellenlängen zu rückt. Die Wirkung nimmt in beiden Fällen mit wachsenden Konzentrationen (untersucht von 2 bis 15 Proz.) dauernd zu[126a]).

Ganz außerordentlich stark ist im äußersten Ultraviolett, unter 200 $\mu\mu$, die lichtelektrische Empfindlichkeit des Eises, nämlich annähernd 300 mal so groß wie die des Wassers, also von der gleichen Größenordnung wie bei Metallen; für $\lambda = 185\,\mu\mu$ übertrifft sie sogar die einer Kupferoxydplatte. Auch ist die Empfindlichkeitsgrenze gegenüber der des Wassers nach größeren Wellenlängen zu verschoben, doch ist immerhin die Elektronenemission bei Bestrahlung mit Licht über 200 $\mu\mu$ nur noch ganz gering[126a]).

Diese große lichtelektrische Wirkung an Eisoberflächen kann meteorologisch eine bedeutende Rolle spielen: für den elektrischen Zustand der Atmosphäre; während nämlich die gewöhnlichen aus Wassertröpfchen bestehenden Wolken hierfür nicht in Betracht kommen, müssen die aus kleinen Eiskristallen gebildeten Cirruswolken, zumal bis zu ihnen infolge ihrer hohen Lage verhältnismäßig viel ultraviolettes Sonnenlicht vordringt, unter der Wirkung dieser Strahlen starke positive Ladung annehmen. Eine derartige Vermutung war schon früher auf Grund rein meteorologischer Überlegungen aufgestellt worden.

Achtes Kapitel.

Die Bedeutung von Oberflächenschichten für den Photoeffekt.

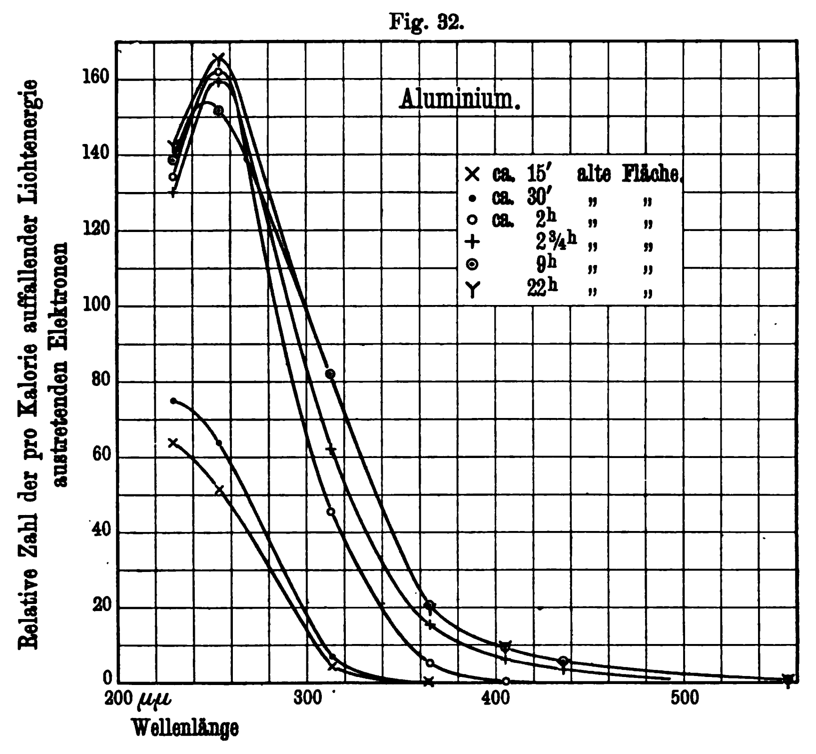
Die Anfangsgeschwindigkeit und die Zahl der vom Licht ausgelösten Elektronen sind in hohem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit des bestrahlten Materiales abhängig. Daraus folgt, daß Veränderungen derselben, die auf andere Art nur wenig oder überhaupt nicht nachweisbar sich geltend machen, auf das lichtelektrische Verhalten großen Einfluß haben. Die hier in Betracht kommenden Erscheinungen sind großenteils in der Literatur unter dem Namen von „Ermüdung“ und „Erholung“ zusammengefaßt worden, obwohl es sich dabei um eine ganze Reihe durchaus verschiedener Vorgänge handelt. Vor allem scheiden von vorn-

herein alle die Fälle aus, wo sich unter Einwirkung der Bestrahlung die chemische Konstitution des Körpers ändert, wie in dem von Reboul[156]) beschriebenen Beispiel des Silberjodürs und ähnlicher Salze, deren lichtelektrische Empfindlichkeit unter gleichzeitig auftretender Färbung anfangs stark wächst, dann aber wieder abnimmt, um ganz zu verschwinden, wenn das Salz vollkommen geschwärzt ist: Hier hat man eben bei Beginn und am Ende des Versuches zwei ganz verschiedene Substanzen vor sich, die selbstverständlich verschiedene lichtelektrische Eigenschaften besitzen müssen. Ebenso ist auch der oft als Ermüdung bezeichnete allmähliche Abfall des Photostromes an Isolatoren leicht zu erklären als notwendige Folge der sich ausbildenden Oberflächenladung, und im gleichen Sinne wirken natürlich die Polarisationsschichten, die an Leitern durch leuchtende Entladung und ähnliche Ursachen entstehen.

Aber auch wo keine derartigen Einflüsse vorhanden sein können, bleiben die Verhältnisse meist noch ganz außerordentlich kompliziert und in den wenigsten Fällen völlig zu übersehen. Selbst Flächen, die im höchsten erreichbaren Vakuum hergestellt und dauernd darin erhalten werden, weisen in ihrem lichtelektrischen Verhalten starke zeitliche Variationen auf; dabei sind nicht alle Metalle gleich, sondern es sind in erster Linie die Erdalkali- und Erdmetalle, für die in oft kurzer Zeit, ohne daß eine sichtbare äußere Wirkung damit verbunden wäre, die Zahl der emittierten Elektronen und vor allem die spektrale Empfindlichkeitsverteilung sich total verändert. In der Fig. 32 ist die Zahl der Elektronen als Funktion der Wellenlänge angegeben, wie sie an einer durch Destillation im Vakuum bereiteten Al-Fläche unmittelbar nach der Herstellung und dann nach verschiedenen Zeitintervallen gemessen wurden[146]). Man sieht, daß die Erregbarkeit zunächst bei etwa $\lambda = 380\,\mu\mu$ abschneidet, dann im Ultraviolett verhältnismäßig wenig, im Sichtbaren aber außerordentlich stark zunimmt, um schließlich (Fig. 33) bis ins Ultrarot hineinzureichen. Dabei bildet sich ein Maximum der Empfindlichkeit, bei $\lambda \sim 254\,\mu\mu$ aus, das aber nicht einem selektiven Effekt anzugehören scheint, sondern ähnlich erklärt werden muß, wie die früher beschriebene analoge Erscheinung an Ca (vgl. S. 41). Dieser Zustand bleibt längere Zeit erhalten, nur allmählich nehmen die Stromstärken wieder ab, was wohl auf langsames

Verderben einiger Flächenelemente durch Oxydation oder sonstige chemische Reaktionen zurückzuführen ist. Bringt man die Fläche vorübergehend mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung und evakuiert wieder, so sind nun die Gesamtzahlen der emittierten Elektronen für alle Wellenlängen sehr viel kleiner.

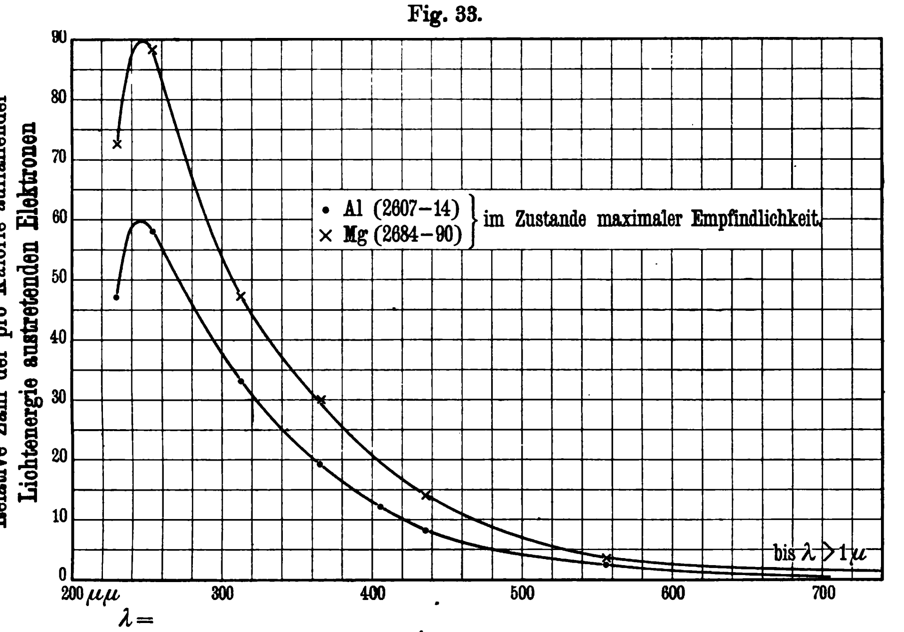
Fig. 32.



Im übrigen aber tritt wieder der gleiche Gang in der Empfindlichkeitsverteilung auf — dasselbe Wandern der Grenze nach größeren Wellenlängen hin. Am Mg (Fig. 33) und Ca wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, nur daß beim letzteren das Maximum bei etwa 350 $\mu\mu$ und oft schon an der ganz frischen Fläche auftritt[148]). Die einfachste Erklärung ist wohl die, daß im Vakuum das Metall seine anfangs stets vorhandene oberflächliche Gasschicht verliert und so vor allem den verhältnismäßig langsamen Elektronen des langwelligen Gebietes der Austritt mehr und mehr ermöglicht wird. Gleichzeitig reagieren immer einzelne Oberflächenelemente mit den nie ganz zu vermeidenden Resten

elektronegativer Gase, und durch die Überlagerung beider Vorgänge werden die Erscheinungen noch kompliziert. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht einerseits der Umstand, daß, wenn man die Destillation unter Evakuierung mit einer Gaedeschen Molekularpumpe vornahm, die ja bedeutend schneller arbeitet als alle Quecksilberpumpen, Ca von Anfang an im Zustand seiner höchsten Empfindlichkeit erhalten worden ist, die dann nur allmählich abfiel. Andererseits ist ganz der gleiche Vorgang auch

Fig. 33.

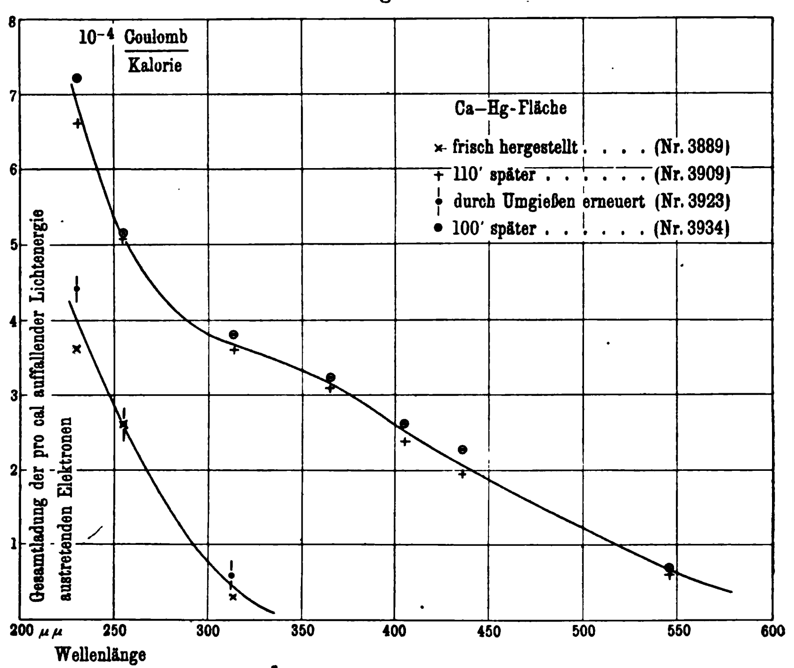


an flüssigem, nur wenige Atomprozent Ca enthaltenden Ca-Amalgam [151]) zu beobachten, und hier hat man die Möglichkeit, die Oberfläche durch Umgießen beliebig oft zu erneuern. Nach jeder derartigen Regenerierung erhält man wieder die ursprüngliche geringe Empfindlichkeit, die unter gleichzeitiger Verschiebung ihrer Grenze rasch zunimmt (Fig. 34). Daß die Erscheinung nicht durch Anreicherung des Ca in der Oberflächenschicht erklärt werden kann, zeigt die Parallelität mit dem an reinem metallischen Calcium beobachteten. An den Alkalimetallen und deren Hg-Legierungen sind solche zeitliche Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht oder doch nur in viel kleinerem

Grade vorhanden als an den alkalischen Erden; nur das flüssige Li-Amalgam scheint den letzteren näher zu stehen. Übrigens ist von S. Werner in geringerem Maße — um 20 bis 50 $\mu\mu$ — eine Verschiebung der Empfindlichkeitsgrenze auch an durch Kathodenzerstäubung erzeugten Pt-, Fe-, Ag-, Cu- und Bi-Flächen, fast gar nicht aber an Au gefunden worden (vgl. Fig. 21, S. 39). Der allmähliche zeitliche Abfall der Empfindlichkeit, der vor allem an elektropositiven Metallen sehr häufig beobachtet wird, beschränkt sich



Fig. 34.



fast ausschließlich auf eine Verringerung der Anzahl der emittierten Elektronen, während die spektrale Empfindlichkeitsverteilung und die Anfangsgeschwindigkeiten merklich unverändert bleiben. Dies beweist wiederum, daß hierbei nur einzelne Oberflächenelemente infolge chemischer Reaktionen ausscheiden. Auf alle diese Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit im Vakuum hat die Bestrahlung mit photoelektrisch wirksamem Licht keinen Einfluß, sie gehen ganz in der gleichen Weise auch bei vollständiger Dunkelheit vor sich, wie denn überhaupt eine Ver-

änderung der Oberfläche durch den Photoeffekt selbst — Zerstäubung, Aufrauhung u. dgl. — bisher nicht nachgewiesen werden konnte[170]); auch die Bestrahlung mit Ra zeigt keinerlei Wirkung[80]).

Noch viel schwerer zu übersehen sind die Vorgänge natürlich, wenn chemisch reagierende Gase nicht nach Möglichkeit ausgeschlossen werden, also vor allem — hierüber liegen die zahlreichsten Versuche vor — bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft. Wir wollen uns bei Besprechung dieses Gebietes im wesentlichen an die Ansichten von Hallwachs[67, 71, 72]) halten, der gemeinschaftlich mit seinen Schülern am meisten zur Aufklärung dieser Probleme beigetragen hat; die neueren Beobachtungen von St. Allen[4, 5]), der sich gleichfalls viel mit den einschlägigen Fragen beschäftigt hat, sind im allgemeinen mit den Hallwachsschen Resultaten in guter Übereinstimmung. Leider sind die sämtlichen Versuche in spektral unzerlegtem Lichte gemacht, so daß man nicht entscheiden kann, ob die Ermüdung bzw. Erholung eine Veränderung lediglich der Anzahl emittierter Elektronen oder auch der spektralen Empfindlichkeitsverteilung bedeutet. Immerhin darf man wohl annehmen, daß es sich wiederum um eine Superposition beider Vorgänge handelt. Auch hier ist die Belichtung — entgegen früheren Vermutungen — nicht von wesentlicher, allenfalls aber doch von sekundärer Bedeutung. Die Erscheinung ist im allgemeinen die, daß an einer frisch gereinigten (abgekratzten) Metallplatte der von einer bestimmten Lichtintensität ausgelöste Photostrom allmählich abnimmt — also eine Umkehrung der Erscheinung, wie sie im äußersten Vakuum gefunden wird. Die Ursache hierfür ist eine allmähliche Beladung der Oberfläche mit einer Gashaut, welche die Anzahl der austretenden Elektronen mehr und mehr vermindert: wiederum eine Umkehrung des Vorganges im Vakuum. Es ist selbstverständlich, daß die Gashaut desto stärker bremsend auf die Elektronen wirkt, je elektronegativer das betreffende Gas ist; da im allgemeinen in einem geschlossenen Gefäß nur eine geringe Menge derartiger Gase vorhanden ist, auch infolge fehlender Luftströmungen die Diffusion verhältnismäßig klein ist, geht in solchen Gefäßen die Ermüdung sehr viel langsamer vor sich als in freier Luft. Dieser „Gefäßeinfluß“ und nicht die zufällig gleichzeitig vorhandene Abschirmung wirksamer Lichtstrahlen ist der Grund,

warum bei „Tageslicht“, d. h. an freier Luft, bei vielen Beobachtungen die Ermüdung so viel schneller vor sich geht als „im Dunkeln“, d. h. im Inneren eines allseitig geschlossenen Gefäßes.

Von besonders starker Wirkung als ermüdendes Agens ist das in geschlossenen Gefäßen fast ganz fehlende oder doch sehr schnell verschwindende Ozon [z. B. [190])], und zwar nach der Ansicht von Hallwachs dadurch, daß sich aus diesem an der Metalloberfläche H_2O_2 [71]) bildet, welches einerseits das ultraviolette Licht sehr stark absorbiert, andererseits als sehr elektronegativ wohl auch die austretenden Elektronen in besonders großer Zahl abfängt; durch Bildung von Ozon also kann hier das ultraviolette Licht doch sekundär die lichtelektrische Ermüdung mit verursachen. Dagegen soll die oxydierende Wirkung des Ozons oder des O_2, wie überhaupt das Entstehen chemischer Verbindungen im allgemeinen nicht in Betracht kommen, sondern, wie gesagt, lediglich die oberflächliche Adsorption der Gase: Vielleicht sogar in der Weise, daß durch die Anlagerung der Gasmoleküle ein Schwingungsvorgang vor der Abspaltung der Elektronen gestört wird [Hallwachs [67]), S. 512].

Ist nun in dieser Weise die Bildung von Gashäuten der tatsächlich erste Anlaß für das Auftreten lichtelektrischer Ermüdungserscheinungen, so dürfte das Entstehen elektrischer Doppelschichten unter Umständen dabei doch auch eine Rolle spielen; denn eben durch die vom Licht ausgelösten Elektronen, die in der Gashaut stecken bleiben, und durch die diesen entsprechenden spiegelbildlichen positiven Ladungen im Inneren des Metalles müssen Doppelschichten gebildet werden, deren Feld so gerichtet ist, daß es den Elektronen den Austritt in den Gasraum weiterhin erschwert, also wiederum im Sinn der „Ermüdung“ wirkt. Die Bremswirkung dieses elektrischen Feldes muß aber im Gegensatz zu der primären, der Gashaut, von der Belichtung abhängen, mit deren Dauer zunehmen, und im Dunkeln infolge des allmählichen Ausgleichs durch Leitung wieder abklingen — ganz ähnlich den Vorgängen, wie sie an Isolatoroberflächen stets auftreten müssen. Danach ist also über die irreversible Ermüdung, die aus der Bildung der Gashaut folgt, noch eine weitere Ermüdung überlagert, die nur bei Belichtung auftritt und von der sich das Metall im Dunkeln wieder erholt; tatsächlich sind derartige Erholungen auch von vielen Autoren beschrieben worden.

Nach Becker[12]) verschwindet ein wesentlicher Teil der Ermüdung sofort, wenn das Metall mit Wasserdampf in Berührung gebracht wird, was teils durch Beseitigung der entstandenen Doppelschicht erklärt wird, teils auch — im Gegensatz zur Hallwachsschen Auffassung — durch das Zerfließen einer festen Reaktionsschicht, die unter Einwirkung des Lichtes sich auf der Metalloberfläche gebildet haben soll. Derartige aus dem Gas niedergeschlagene Reaktionsprodukte wären dann auch die Ursache für die häufig beobachtete scheinbare Korrosion der belichteten Metallfläche. Daß Feuchtigkeit in dem umgebenden Gas die Empfindlichkeit vermehrt, wird auch von Ullmann[190]) angegeben (vgl. hierzu Tabelle 21).

Wie weit die Ermüdung von der Art des anwesenden Gases abhängt, bedarf im einzelnen noch der Untersuchung, doch kann wohl mit Recht angenommen werden, daß sie desto stärker ist, je elektronegativer das Gas, während sich dann die Edelgase ziemlich indifferent erweisen müssen*). Allerdings fand Allen[4]) für eine Reihe von Metallen die Ermüdung in Luft und in H_2 ganz gleich. Hallwachs[72]) hat aus seinen Versuchen geschlossen, daß ganz allgemein die lichtelektrische Stromstärke mit der Dielektrizitätskonstante der über dem Metall vorhandenen Gase zusammenhängen müsse; doch scheint es bei den hierbei verwendeten hohen Gasdrucken und der dabei vielleicht auftretenden Stoßionisationen noch fraglich, ob es sich nicht vielmehr um ungleiche Ionisierbarkeit der Gase als um Unterschiede in der Anzahl der emittierten Elektronen handelt.

Im vierten Kapitel wurde auf den inneren Zusammenhang hingewiesen, der zwischen der langwelligen Grenze des normalen Photoeffektes und der Stellung des betreffenden Metalles in der Spannungsreihe existiert. Sollte dieses Gesetz wirklich allgemein zu Recht bestehen, so müßte eine Verschiebung dieser Grenze, wie sie z. B. an den alkalischen Erden in hohem Grade beobachtet werden kann, auch die Voltaspannung des Metalles gegen irgend eine normale ändern. Versuche hierüber wurden bisher noch nicht ausgeführt, wohl aber hat Hallwachs gezeigt, daß im allgemeinen die lichtelektrischen Ermüdungserscheinungen parallel gehen mit Veränderungen des Kontaktpotentiales. Dem

*) Vgl. S. 16.

ganz analog ist die von Allen[6]) gefundene Tatsache, daß Eisen, je nachdem es durch Säurebehandlung oder durch Verwendung als Kathode bzw. Anode „aktiv“ oder „passiv“ gemacht wird, ganz verschiedene lichtelektrische Eigenschaften besitzt, und zwar in dem Sinne, daß es, wenn aktiv, d. h. elektropositiv, verhältnismäßig sehr empfindlich ist, während im passiven Zustand unter sonst gleichen Verhältnissen die lichtelektrische Stromstärke auf etwa den 40. Teil heruntergesetzt wird. Auch hier muß wohl wieder in erster Linie die Verschiebung der Erregbarkeitsgrenze als Ursache für die Veränderung der Stromstärke angesehen werden. Die lichtelektrische Ermüdung des Eisens und dementsprechend wohl auch anderer Metalle könnte danach aufgefaßt werden als Überführung vom aktiven in den passiven Zustand; auch dieser letztere wird ja im allgemeinen durch Bildung irgend eines schützenden Überzuges, z. B. einer Gashaut, erklärt.

Tabelle 21. Au zerstäubt bei 0,5 mm Druck.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Photostrom (Amp. 10^{-13})		
	Wasserstoff		Stickstoff
	feucht	trocken	
215	69	60	11,2
226	240	191	13,0
238	408	318	2,7
254	650	580	—
270	92,1	58	—

Es ist speziell noch nicht klargestellt, welche besondere Rolle der Wasserstoff bei all diesen Vorgängen spielt, doch ist vielfach die Annahme gemacht worden, daß die Aktivierung der Metalle in der Beladung mit H_2 besteht. Auf der anderen Seite scheint es sicher, daß alle Vorgänge, infolge deren H_2 oberflächlich von den Metallen adsorbiert wird, deren lichtelektrische Empfindlichkeit stark erhöhen und gleichzeitig die Empfindlichkeitsgrenze nach längeren Wellen zu verschieben. So sind z. B. nach S. Werner[198]) durch Kathodenzerstäubung hergestellte Au-Schichten, vor allem im Gebiet geringer Frequenzen, ganz außerordentlich viel empfindlicher, wenn die Zerstäubung in H_2 als wenn sie in N_2 vorgenommen wird; wie die Zahlen der Tabelle 21 zeigen,

verstärkt überraschenderweise Anwesenheit von Wasserdampf noch die Wirkung des H_2. Ähnlich haben früher Wulf[197]) für Pt, neuerdings Greinacher[62]) auch für Pb, Zn, Al, Cu und Au gezeigt, daß sich ihre lichtelektrische Empfindlichkeit — in erster Linie auch wieder gegen das langwellige Ende des Spektrums hin —, wenn man diese Metalle als Elektrode einer Glimmentladung in trockenem oder feuchtem H_2 verwendet, in ganz außerordentlichem Maße erhöht, durch die gleiche Behandlung in Luft, weniger deutlich in N_2 und CO_2, dagegen stark vermindert. Die letztere Tatsache, daß nämlich Beladung mit dem elektronegativen O_2 die Empfindlichkeit herabsetzt, ist nicht überraschend. Ob aber die Wirkung des H_2 lediglich darin besteht, daß es andere schädliche Gase verdrängt, oder ob durch dasselbe eine tatsächliche Steigerung in der Empfindlichkeit des reinen Metalles sich erzielen läßt, kann noch nicht entschieden werden. Um darüber sicheren Aufschluß zu erhalten, müßten die Versuche mit möglichst sauberen und sorgfältig entgasten Ausgangsmaterialien wiederholt werden. Endlich ist auch denkbar, daß die Wirkung der leuchtenden Entladung in einer Hydrürbildung mit dadurch hervorgerufener Lockerung bzw. Kolloidierung der Oberfläche besteht, wie sie unter analogen Verhältnissen am K und Na nachgewiesen wurde.

Neuntes Kapitel.

Die lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen.

Die lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen weisen gegen die an festen und flüssigen Substanzen eine Reihe von Unterschieden auf, die durch den erheblich größeren Abstand und die freie Beweglichkeit der Moleküle im Gaszustand bedingt sind. An festen und flüssigen Körpern bestand der lichtelektrische Fundamentaleffekt in einem Austritt der Elektronen aus der Oberfläche. Bei den Gasen können wir die abgespaltenen Elektronen direkt im Inneren der Gase nachweisen. Primär erfolgt die Abspaltung des Elektrons und das Molekül bleibt mit positiver Ladung zurück. Beide erleiden darauf Zusammenstöße mit

den neutralen Molekülen, infolge der Wärmebewegung der ersteren, zu der unter Umständen noch eine Eigenbewegung der geladenen Träger hinzukommt, d. h. die Geschwindigkeit des abgespaltenen Elektrons und dessen Rückstoßwirkung auf das positive Molekül. Diese Zusammenstöße führen bei den positiven Molekülen stets durch Anlagerung neutraler Moleküle zur Bildung eines positiven Ions, eines negativen durch die Elektronen jedoch nur, falls es bei einem unelastischen Zusammenstoß mit einem neutralen Molekül festgehalten oder absorbiert wird. In Edelgasen, reinem N_2 u. a., bei denen nach den Untersuchungen von Franck und Hertz*) der Zusammenstoß zwischen Elektron und Molekül elastisch erfolgt, ist das Elektron eine Zeitlang, frei von angelagerter Masse, beständig, und es muß sich, z. B. durch Messung der Verschiebung der negativen Träger im elektrischen Wechselfelde, der lichtelektrische Fundamentaleffekt durch die Existenz abgespaltener Elektronen deutlich nachweisen lassen. Im allgemeinen wird jedoch bei Anwesenheit elektronenbindender Moleküle die Umwandlung des Elektrons in ein Ion zu rasch erfolgen, und in diesem Fall zeigt sich der lichtelektrische Effekt des Gases durch die Anwesenheit positiver und negativer Ionen.

Der lichtelektrische Elementareffekt, die Abspaltung des Elektrons, läßt sich beim Photoeffekt des Röntgenlichtes außerordentlich anschaulich machen, wie C. T. R. Wilson**) kürzlich gefunden hat. Bei den hohen Frequenzen der Röntgenstrahlen ist die Geschwindigkeit der Elektronen so groß, daß die Elektronen nicht zur Absorption in den neutralen Molekülen gelangen, ohne vorher auf ihrem Zickzackwege eine große Reihe von neutralen Molekülen zu zerspalten und in Ionen zu verwandeln. Diese Ionen liegen längs der Flugbahn in einer Kette, und mittels eines einfachen Kunstgriffes — einer plötzlichen Druckverminderung des vorher mit Wasserdampf gesättigten Gases — konnte Wilson an diese Ionen Nebeltröpfchen anlagern, die nun in einem photographischen Bild (Fig. 35) die verschlungenen Schußkanäle der Elektronen darstellen.

Für das Licht im engeren Sinn hat Lenard[100]) zuerst den lichtelektrischen Effekt an Gasen einwandfrei nachgewiesen. Lenard

*) Z. B. Physik. Zeitschr. 14, 1115 (1913). — **) Proc. Roy. Soc. 85, 285 (1911); 87, 277 (1912).

zeigte das Auftreten von Ionen, falls das Licht das Gas zwischen den beiden Platten $P_1 P_2$ der (sehr schematischen) Fig. 36 durchstrahlte, ohne P_1 und P_2 selbst zu treffen, oder er blies das bestrahlte ionenhaltige Gas aus dem Strahlengang des Lichtes heraus und in einen Zylinderkondensator hinein, dessen beide Belegungen

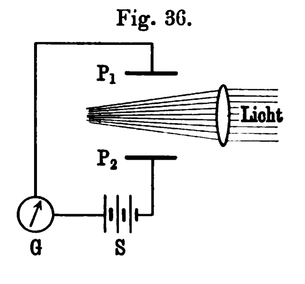
Fig. 35.



unter Zwischenschaltung einer beschleunigenden Spannung S, ebenso wie A und B in der Fig. 2, mit einem Meßinstrument G in Verbindung standen.

Es ist nicht stets erforderlich, die Wände des Kondensators $P_1 P_2$ (Fig. 36) vor direkter Bestrahlung durch das Licht zu schützen. Man kann den Photoeffekt der Wände durch passende Überzüge, z. B. Seifenlösung, stark herabsetzen, kann auch sonst den streng unipolaren Photoeffekt der Wände von dem bipolaren des Gasvolumens trennen, etwa durch Bestimmung des Überschusses der negativen über die positiven Ionen, oder der Abhängigkeit des Ionenstromes vom Druck des Gases. Hingegen ist der Nachweis der Ionen durch ihre kondensierende Wirkung auf Wasserdampf nicht mehr zu empfehlen, seitdem bekannt ist, daß die Bestrahlung von Gasen auch unelektrische Kondensationskerne erzeugt, die an Zahl und Wirksamkeit hinsichtlich der Nebelbildung die Ionen erheblich übertreffen.

Fig. 36.



Eine Kritik, die Lenards Versuche mehrfach gefunden, erscheint nicht als berechtigt, auch ist bei der Wiederholung der Lenardschen Versuche kaum einiges neue Material zutage gefördert, und der gegenwärtige Stand der Frage dürfte ungefähr der folgende sein:

Tabelle 22.

Gas oder Dampf	Spektralgebiet	Absorption des Lichtes	Lichtelektrischer Effekt	Beobachter
O_2 . . .	$\lambda = 193\ \mu\mu$ $186\ \mu\mu$	20 cm v. Normaldruck absorbiert: 6,2 Proz. 32,5 Proz.; auch durch chemische Wirkung nachweisbar (O_3)	keiner	Lenard
	$\lambda = 180-120\ \mu\mu$ *) (Schumannwellen)	starke Absorption	vorhanden	Lenard
Cl_2 . . .	Blau-Schumanngebiet *)	zum Ultravioletten ansteigend	keiner	Ludlam Lenard
CO_2 . .	200 — 185,5 $\mu\mu$ 185 — 120 *)	vorhanden	vorhanden	Lenard
H_2	185 — 120 *)	etwas unter $\lambda = 140\ \mu\mu$	wahrscheinlich keiner vielleicht sehr gering	Lenard Palmer
Hg . . .	235 — 185 320 — 452	Absorption und Fluoreszenz wahrscheinlich schwach	vorhanden keiner	Steubing
Anthracen, Diphenylmethan, α-Naphtylamin, Diphenylamin	$\lambda = 400-185\ \mu\mu$	Absorptionsbanden vorhanden	vorhanden	Stark

*) Nach Lyman[112]) sind bei Lenards Versuchen vorzugsweise Wellenlängen von ~ 130 $\mu\mu$ wirksam, während die zwischen 140 und 180 $\mu\mu$ gelegenen Linien des von Lenard verwandten Al-Funkenlichtes für den Photoeffekt kaum in Frage kommen.

Absorption des Lichtes ist, wie die Tabelle 22 zeigt, eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Abspaltung der Elektronen. Der erste Teil des Satzes ist wohl aus energetischen Gründen selbstverständlich, der zweite steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Emission an festen und flüssigen Körpern. Auch bei diesen beginnt die Emission bei einem gewissen oberen Grenzwert der Wellenlänge, obwohl bei allen Metallen sich die Absorption des Lichtes bis zu sehr langen elektrischen Wellen erstreckt. Es scheint doch wohl sicher, daß die kinetische Energie der Elektronen in allen Fällen lichtelektrischer Emission eine Funktion der Wellenlänge ist, und eine gewisse Minimalenergie erforderlich ist, um dem Elektron das Verlassen des Moleküls zu ermöglichen.

Es ist noch unentschieden, ob und wie diese Minimalenergie bei Gasen und Dämpfen mit der Ionisierungsarbeit in Beziehung steht, die man auf einer Reihe anderer Wege bestimmt, etwa

als die Energie von Kathodenstrahlen, deren Beschleunigung durch eine Potentialdifferenz V gerade ausreicht, um neutrale Moleküle durch Abspaltung eines Elektrons in Ionen zu verwandeln.

Auch für die Gase scheint die Gesetzmäßigkeit zu gelten, daß die Grenze ihrer Ionisierbarkeit durch ultraviolettes Licht bei desto kürzeren Wellenlängen liegt, je elektronegativer sie sind. Zum mindesten können von dem stark elektronegativen Cl-Atom auch durch die kürzesten technisch zu erzeugenden Wellenlängen keine Elektronen losgetrennt werden. Dagegen erhöht ein geringer Zusatz von Cl und noch mehr von Wasserdampf zu atmosphärischer Luft die in dieser durch Bestrahlung hervorgerufene Ionisation sehr wesentlich — vielleicht dadurch, daß nun die anderen Gasatome bei Bestrahlung ihre Elektronen infolge der großen Elektronenaffinität der Cl- bzw. Wasserdampfmoleküle an diese abgeben [111]).

Die Versuche von J. Franck und W. Westphal [59]), wonach eine vorhandene Glimmentladung in dem gleichfalls sehr elektronegativen Joddampf durch Bestrahlung mit sichtbarem, den Dampf zu Fluoreszenz erregendem Licht verstärkt wird, und die ursprünglich als eine „Lockerung der Elektronen" unter Wirkung des Lichtes gedeutet wurde, können *) nicht mehr mit Sicherheit in dieser Weise erklärt werden, seit Trautz gezeigt hat, daß im Cl- und vermutlich auch dem diesem sehr verwandten J-Dampf die Dichte und andere Eigenschaften durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht geändert werden. J. Stark [177, 178]) hat auf Grund von Beobachtungen an Hg-Dampf [180]) und O_2 [181]) und auch unter Bezugnahme auf die eben erwähnten Untersuchungen von Franck und Westphal, seine Theorie über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Photoeffekt auch auf Gase ausgedehnt; es gilt hierüber das bereits auf S. 72 Gesagte.

Bei allen Versuchen über den Photoeffekt der Gase ist auf peinlichste Reinigung der Gase zu achten. Die üblichen Beimengungen der Zimmerluft an CO_2, NH_3, an Dämpfen von Gummischläuchen, ja selbst von den Wänden im gewöhnlichen Sinn „sauberer" Glasrohre, können die in wirklich reinen Gasen auftretenden Erscheinungen bis zur Unkenntlichkeit entstellen und geben gleichzeitig Anlaß zu chemischen Reaktionen, die sich unter anderem durch zahlreiche Kondensationskerne für Wasserdampf bemerkbar machen. Es ist jedoch Lenard und Ramsauer [106]) der sichere Nachweis gelungen, daß in Gasen tatsächlich ein pri-

*) Nach mündlicher Mitteilung der Herren Franck und Westphal.

märer Photoeffekt vorhanden ist und das Auftreten von Ionen nicht etwa nur eine sekundäre Begleiterscheinung chemischer Reaktionen ist.

Die Zahl der abgespaltenen Elektronen soll mit wachsender Frequenz des Lichtes zunehmen. Palmer[126b]) schließt dies aus Versuchen an Sauerstoff, bei denen er durch ein Gasabsorptionsfilter die einzelnen Bereiche des Schumannschen Spektralgebietes in verschiedener Intensität ausblenden konnte. Aber man muß sich natürlich hüten, nun aus dieser einen Beobachtung zu folgern, daß der Photoeffekt in Gasen als „normaler" anzusprechen sei, bei dem die Ausbeute an Elektronen mit wachsender Frequenz dauernd in die Höhe geht[21]). Die Unterscheidung des normalen und des selektiven Effektes hat sich ja entschieden bei der Deutung der an festen Substanzen beobachteten Erscheinungen bewährt, bei Gasen aber mit den ganz anders gearteten Absorptionsvorgängen in kompliziert gebauten Bandenspektren können Verhältnisse auftreten, die man ohne experimentelle Grundlage nicht übersehen kann. Nur systematische Versuche können entscheiden, in welcher Weise die Zahl der pro Kalorie der absorbierten Lichtenergie abgespaltenen Elektronen von der Frequenz des Lichtes abhängt, und Messungen im absoluten Maße sind auch aus dem weiteren Grunde sehr erwünscht, daß sie eine Möglichkeit geben, den Photoeffekt der Gase mit den relativ gut untersuchten Ionisationsvorgängen durch Röntgenwellen quantitativ zu vergleichen.

Zehntes Kapitel.

Allgemeines über die lichtelektrischen Erscheinungen.

Mit dem Inhalt des zweiten bis neunten Kapitels ist unsere experimentelle Kenntnis der lichtelektrischen Erscheinungen erschöpft. Es bleibt noch kurz zu erörtern, was wir über den Mechanismus der Emission und die Verknüpfung der heute noch getrennten Beobachtungen unter sich und mit anderen physikalischen Erscheinungen aussagen können, soweit dies nicht bereits

geschehen ist. Über den Mechanismus des normalen Photoeffektes wissen wir fast nichts. Zurzeit besteht keinerlei experimenteller Anhalt, daran zu zweifeln, daß die Energie der Elektronen dem elektrischen Feld des einfallenden Lichtes entstammt. Da die Bahn des Elektrons von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors unabhängig ist, so muß zwischen der Absorption der Lichtenergie und dem Abfliegen des Elektrons irgend ein unbekannter Vorgang eingeschaltet sein, infolge dessen kein Zusammenhang zwischen der Flugbahn des Elektrons und der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors existiert, so daß etwa die abfliegenden Elektronen nicht mit den (Resonanz-) Elektronen identisch sind, welche die Lichtabsorption besorgen. Das Wesentliche dieses Zwischenvorganges besteht in der Ansammlung eines von der Intensität des Lichtes unabhängigen Energiebetrages, und zwar in einer lokalen Anhäufung der Energie in einigen wenigen besonders disponierten Atomen. Wir sahen, daß zum Abfliegen eines Elektrons ein Energiebetrag von mindestens $T = 1{,}6 \,.\, 10^{-12}$ erg (entsprechend einer Beschleunigung durch ein Volt) erforderlich ist. Es ist leicht zu berechnen, durch welche Zeit t hindurch das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ des Lichtes auf ein Elektron einwirken muß, um ihm die kinetische Energie T zu erteilen. Wir erhalten

$$t = \frac{10^{-4}\sqrt{T}}{\mathfrak{E}} \cdot a \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

wobei a ein nur wenig von 1 verschiedener Faktor ist, der von speziellen Annahmen über den Mechanismus der Elektronenbewegung abhängt. Er beträgt für ein quasielastisch gebundenes Elektron bei Anregung durch Sinuswellen von der Maximalfeldstärke $\mathfrak{E}$ 1,8, für ein freies Elektron bei einer gleichförmigen Beschleunigung durch ein konstantes Feld von der Stärke $\mathfrak{E}$ etwa 0,9. Für $\mathfrak{E}$, die maximale Feldstärke, die etwa eine Hefnerlampe in 1 m Abstand erzeugt, haben wir etwa $6 \,.\, 10^{-5}$ cgs., d. h. ungefähr 0,02 Volt pro Zentimeter anzusetzen und das ergibt nach Gleichung (7) für t etwa $5 \,.\, 10^{-6}$ Sekunden. Obwohl wir bei dieser Überschlagsrechnung den ganzen Energieverlust durch Strahlung außer acht gelassen haben*), kommen wir dazu, daß erst nach ungefähr 10^9 ungestörten Schwingungen die Emission stattfinden

---

*) Vgl. jedoch die Anmerkung auf S. 94.

kann, und die Möglichkeit einer so lang andauernden störungsfreien Schwingung eines Elektrons ist nach allen optischen Erfahrungen wohl ausgeschlossen. Überdies wird sich vermutlich auch für den normalen Effekt die Unmöglichkeit der angegebenen Akkumulationszeit experimentell durch intermittierende Belichtung erweisen lassen, wie dies für den selektiven bereits geschehen ist (vgl. S. 32).

Der Ausweg aus dieser Schwierigkeit muß darin liegen, daß es sich um statistische Erscheinungen handelt, sei es nun, daß die „lichtelektrische Disposition“ des Atoms im weitesten Sinne Schwankungen unterworfen ist, sei es, daß die elektrische Feldstärke ungleichförmig über die Wellenfront des erregenden Lichtes verteilt ist.

Insbesondere bleibt es beim normalen Photoeffekt überraschend, warum die kinetische Energie der Elektronen, die wir außerhalb der Körperoberfläche beobachten, von der Frequenz des Lichtes abhängt. Wohl wäre es denkbar, daß jede Frequenz des Lichtes im Atom ein Elektron von gleicher Frequenz vorfindet und der gegen die quasielastische Bindung des Elektrons zu leistende Arbeitsaufwand mit höherer Frequenz, d. h. festerer Bindung ansteigt, aber in jedem Fall müßte das Elektron nach Überwindung dieser quasielastischen Kräfte im Außenraum nur mit potentieller und ohne kinetische Energie erscheinen, falls nicht das Vorhandensein einer oberflächlichen Doppelschicht für die Elektronen aller Wellenlängen eine zwar merkliche, aber für alle Wellenlängen gleiche Geschwindigkeit im Außenraum verursacht. Warum aber tatsächlich noch nach der Überwindung der Bindungskräfte die Geschwindigkeit mit der Wellenlänge des Lichtes variiert, darüber vermag uns ein rein elektrostatisch-mechanisches Bild kaum Rechenschaft zu geben. Wir müssen es zunächst einfach als Tatsache hinnehmen, daß die Energie der vom Licht abgespaltenen Elektronen von der Frequenz, nicht aber von der Intensität des Lichtes abhängt.

Wesentlich günstiger erscheint es beim ersten Anblick um das Verständnis des selektiven Photoeffektes bestellt: Elektronen mit ausgesprochener Eigenfrequenz werden durch das elektrische Wechselfeld des einfallenden Lichtes in der Richtung des elektrischen Lichtvektors in Schwingungen versetzt und können nach Ansammlung einer ausreichenden kinetischen Energie das

Metall verlassen, falls ihre Geschwindigkeit eine senkrecht zur Metalloberfläche gerichtete Komponente besitzt. Aber mit dieser Aussage ist noch wenig gewonnen. Man stößt sogleich im weiteren auf die größten Schwierigkeiten. Zwar ist es noch nicht experimentell erwiesen, daß die Elektronen des selektiven Effektes im Außenraum eine Eigengeschwindigkeit besitzen, aber eine Mindestenergie der Elektronen zur Überwindung bindender Atomkräfte von der Größenordnung eines Volt ist auch hier erforderlich, und damit kommt man, selbst wenn man die Strahlungsdämpfung $= 0$ setzt, genau wie bei dem normalen Effekt auf eine Verzögerungszeit zwischen dem Beginn der Bestrahlung und dem Einsetzen der Emission, die, wie hier experimentell nachgewiesen, sicherlich nicht vorhanden ist. Mit der normalen Strahlungsdämpfung hingegen kann, wie Lorentz[110]) [vgl. auch[113])] gezeigt hat, ein schwingendes Elektron überhaupt nie den Betrag der Mindestenergie erhalten, wenn man nicht eine der Sonnenstrahlung vergleichbare Lichtintensität verwendet.

Dagegen ist es sehr bemerkenswert, daß höchst einfache Annahmen über die Natur der das Elektron bindenden Atomkräfte genügen, um die Eigenfrequenzen des selektiven Photoeffektes in überraschender Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen, und zwar hat F. A. Lindemann[109]) gezeigt, daß schon das einfache Coulombsche Kraftgesetz ausreicht. Befindet sich das Elektron im Inneren eines Atoms mit positiver Volumenladung und vom Radius r, so ruft eine Verschiebung des Elektrons um die Strecke x die Gegenkraft $\frac{ne^2}{r^3} \cdot x$ hervor, falls n unkompensierte positive Elementarladungen vorhanden sind. Diese Gegenkraft erzeugt nach dem Pendelgesetz die Periode

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mr^3}{ne^2} \cdot \frac{x}{x}}$$

oder die Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{ne^2}{mr^3}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

falls m die Masse des Elektrons ($= 9 \, . \, 10^{-28}$ g) bedeutet.

Genau die gleiche Formel ergibt sich unter der Voraussetzung, daß das Elektron als Planet das Atom als Zentralkörper un-

mittelbar in seiner Oberfläche umkreist[194, 108]), dann ist nach dem dritten Kepplerschen Gesetz die Umlaufszeit:

$$\tau = \frac{2\pi r^{3/2}}{\sqrt{\frac{n e^2}{m} + \frac{n e^2}{M}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

oder, da die Atommasse M als groß gegen m gelten kann,

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m r^3}{n e^2}}.$$

Eine Einsetzung des numerischen Wertes (Tabelle 23) zeigt, daß die Gleichung*) die Eigenwellenlänge des selektiven Photoeffektes für die einwertigen Alkalimetalle ($n = 1$) mit bemerkenswerter Genauigkeit zu berechnen gestattet, auch wenn die Differenzen für Na und Li bereits außerhalb der Beobachtungsfehler liegen.

Tabelle 23.

Metall	Eigenwellenlänge des selektiven Photoeffektes	
	berechnet nach (8)	beobachtet
Cs	550 $\mu\mu$	—
Rb	490 „	480 $\mu\mu$
K	438 „	435 „
Na	318 „	340 „
Li	236 „	280 „

Beide von Lindemann benutzten Atommodelle lassen natürlich ohne weiteres die Mindestenergie berechnen, die das Elektron zum Abfliegen vom Atom besitzen muß. Im ersten Fall ist $\frac{e^2}{2r}$ die Arbeit, um ein Elektron aus dem Inneren des Atoms mit positiver Volumenladung auf die Oberfläche zu schaffen, und die Energie $\frac{e^2}{r}$ ist dann noch weiter erforderlich, um es von der Oberfläche ins Unendliche, d. h. also in große Entfernung, zu befördern. Als gesamte Abtrennungsarbeit erhalten wir also:

$$p = \frac{3}{2} \frac{e^2}{r} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

---

*) Vgl. in betreff der Herleitung: A. Einstein, Ann. d. Phys. 35, 679 (1911).

Im zweiten Fall ist die Abtrennungsarbeit:

$$p = \frac{e^2}{2r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

d. h. gleich demjenigen Zuwachs der Energie, bei dem ein Elektron das Atom verläßt, weil die ursprüngliche Kreisbahn in eine Parabel übergeht.

Tabelle 24.

	Rb	K	Na	Li
Abtrennungsarbeit nach (11) berechnet	4,5	4,8	6,0	$7{,}2 \cdot 10^{-12}$ erg
Entsprechende Spannung . .	2,8	3,0	3,8	4,6 Volt

Beide Modelle geben uns nach der Gleichung (10) bzw. (11) Abtrennungsarbeiten, die, wie die Tabelle 24 zeigt, mit der Erfahrung der Größenordnung und Reihenfolge nach in Übereinstimmung stehen und deren Differenz ungefähr den beobachteten Voltadifferenzen entspricht. Aber beide Modelle führen wieder zu der Folgerung, daß das Elektron dem Licht zwar einen erheblichen Energiebetrag entziehen muß, um gegen die bindenden Atomkräfte abzufliegen, daß aber diese kinetische Energie während des Abfliegens in potentielle verwandelt wird und das Elektron im Außenraum die Geschwindigkeit 0 besitzt. Das ist zwar für den selektiven Photoeffekt noch nicht experimentell ausgeschlossen, aber doch nach unserer Meinung wenig wahrscheinlich. Auch sonst enthalten die Modelle Schwierigkeiten, im Falle der „Planetenbewegung“ ist nicht einzusehen, wie das Elektron den Durchmesser seiner Bahnkurve und seine Geschwindigkeit vergrößern kann, ohne außer Resonanz mit dem erregenden Licht zu kommen [77, 194]), und überdies ist in diesem Fall die Ausstrahlung des Elektrons — für 1 K-Atom $1{,}5 \cdot 10^{-18}$ erg pro Umlauf [194]) — so erheblich, daß für die erforderlichen Beschleunigungszeiten der Strahlungsverlust den Betrag der inzwischen angesammelten Energie übersteigt*). Byk hat zur Vermeidung der ersteren Schwierigkeit kürzlich ein neues Kraftgesetz in Vorschlag gebracht, das neben einer rein periodischen Bewegung eine von der Frequenz des Lichtes abhängige Geschwindigkeit im Außenraum ergibt, die sich vielleicht experimentell prüfen lassen wird.

*) Vgl. jedoch die Anmerkung auf S. 94.

Die Mehrzahl der Autoren stellt sich bereits heute auf den Standpunkt, daß die Elektronen auch für den selektiven Effekt im Außenraum eine von 0 verschiedene Geschwindigkeit besitzen, die sich, wenigstens im Falle des Resonanzmaximums, genau wie bei den Elektronen des normalen Photoeffektes nach der Einsteinschen Formel $eP = h\nu - p$ berechnen läßt.

Danach würde sich unter Benutzung der bekannten Zahlen der pro Calorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen der Nutzeffekt im Fall der höchsten Ausbeuten, am Kalium und Natrium in kolloidaler Verteilung, zu 2 bis 3 Proz. ergeben, d. h. 2 bis 3 Proz. der absorbierten Lichtenergie werden in kinetische Energie abfliegender Elektronen verwandelt und somit bei der Erwärmung des Metalles durch das Licht nicht mitgemessen[149]).

Debije und Sommerfeld[26]) haben die Einsteinsche Gleichung jüngst für den Schwingungsmechanismus des selektiven Effektes aus dem allgemeineren Gesetz herzuleiten gesucht, daß ein Elektron das Atom mit der kinetischen Energie T verläßt, sobald die Wirkungsgröße $\int (T - U)\, dt$ den Betrag $\frac{h}{2\pi}$[172, 173]) erreicht, wenn U die potentielle Energie des Elektrons bedeutet. Dabei muß ebenfalls angenommen werden, daß die gewöhnliche elektromagnetische Strahlungsdämpfung fortfällt, und Debije und Sommerfeld vermuten in einem zufälligen Verschwinden dieser Dämpfung in einzelnen Atomen, durch Abschirmung der Strahlung u. dgl., das statistische Moment, das wir oben als lichtelektrische Disposition bestimmter Atome oder Elektronen bezeichnet haben*).

Die wichtigste Folgerung dürfte die sein, daß in der Mitte des Resonanzgebietes auch die Geschwindigkeit der Elektronen ein selektives Maximum erreicht, also nicht wie beim normalen Effekt kontinuierlich mit der Frequenz des Lichtes ansteigt. Hier ist die Möglichkeit einer experimentellen Entscheidung gegeben.

In der Anwendung des Planckschen Wirkungselements h auf die Elektronen des selektiven Photoeffektes ist Haber[64]) noch

---

*) Zwei Elektronen strahlen z. B. nicht, wenn sie in einem gegen die Wellenlänge kleinen Abstand mit entgegengesetzten Phasen parallel zueinander schwingen [Lorentz[110])]. Im übrigen kann man bei Annahme quantenhafter Emission die Strahlungsdämpfung überhaupt außer acht lassen, da vor Ansammlung eines vollen Energieelements Energie in keiner Form abgegeben werden kann, dann jedoch das Elektron abfliegt.



einen Schritt weiter gegangen. Wir sahen oben, daß die Eigenfrequenz in Verbindungen gegenüber der des unedleren Metalles um so weiter ins Ultraviolett verschoben wird, je größer der chemische Abstand der beiden Komponenten im periodischen System der Elemente ist. Diese Verschiebung hat Haber quantitativ auf die Verbindungswärme der chemischen Reaktion zurückzuführen gesucht. Zu diesem Zweck nimmt Haber an, daß das im selektiven Photoeffekt beobachtete Elektron von der Eigenfrequenz ν_0 nicht nur bei der Anregung durch Lichtwellen die Energie $h\nu_0$ ansammelt, bevor es das Atom verläßt, sondern daß ganz allgemein die Arbeit $h\nu_0$ erforderlich ist, um das Elektron von der Frequenz ν_0 seinem Atom zu entreißen. Verbinden sich nun zwei aus je N Molekülen gebildete Mole a und b zu einem neuen Mol c, also

$$a + b = c$$

unter Entwickelung der Reaktionswärme Q, so haben wir vor dem Einsetzen der Reaktion die beiden Elektronenfrequenzen ν_a und ν_b, nachher die Frequenz ν_c.

Um dem Mol c alle N-Elektronen zu entreißen, ist die Arbeit $Nh\nu_c$ erforderlich, und um das gleiche bei dem molekular-mechanischen Gemenge der Moleküle a und b zu tun, ist nach Habers Ansicht die Arbeit

$$Nh\left(\frac{\nu_a + \nu_b}{2}\right)$$

nötig — für den Faktor $^1/_2$ fehlt noch eine rechte Begründung — und die Differenz beider Arbeiten muß gleich der Reaktionswärme Q sein. Also:

$$Nh\nu_c - Nh\left(\frac{\nu_a + \nu_b}{2}\right) = Q$$

oder nach Einsetzen der numerischen Werte $N = 6{,}2 \,.\, 10^{23}$ und $h = 1{,}56 \,.\, 10^{-34}$ cal.sec:

$$\nu_c - {}^1/_2(\nu_a + \nu_b) = 1{,}03 \,.\, 10^{10}\, Q \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Leider ist noch für keine Verbindung zweier Metalle neben dem selektiven Photoeffekt der Komponenten und der Legierung auch die Reaktionswärme Q bekannt, und daher hat Haber die Gleichung (12) zunächst an den Halogenverbindungen der Alkalimetalle geprüft, indem er eine optische, aus der Dispersion entnommene Eigenfrequenz für das Halogen und die Verbindung mit der licht-

elektrischen Frequenz des Metalles gleichwertig setzte. So beträgt für K die Eigenfrequenz des selektiven Photoeffektes $\nu_K = 6{,}85 . 10^{14}$, für J die Eigenfrequenz des ultravioletten Dispersionselektrons $\nu_J = 9{,}65 . 10^{14}$ und die Reaktionswärme $Q = 8{,}01 . 10^4$ cal. Daraus folgt nach Gleichung (12) für ν_{KCl} $1{,}65 . 10^{15}$, während man auf anderem Wege für die Eigenfrequenz des ultravioletten Dispersionselektrons am Sylvin $\nu = 1{,}70 . 10^{15}$ entsprechend $\lambda = 176\,\mu\mu$ erhält, und ähnlich gut stimmen andere Beispiele.

$h\nu_0$ ist beim selektiven Photoeffekt größer als die Abtrennungsarbeit des Elektrons gegen die bindenden Kräfte des Atoms, falls, wie doch sehr wahrscheinlich, die vom Lichte abgespaltenen Elektronen auch im Außenraum kinetische Energie besitzen, und daher müßte im Sinne des Haberschen Ansatzes auch bei chemischen Reaktionen die Energie $h\nu_0$ größer sein, als zur Überwindung der chemisch-elektrischen Atomkräfte erforderlich ist, d. h. es sollten bei chemischen Reaktionen Elektronen mit einer merklichen Eigengeschwindigkeit auftreten können. Elektronen sind ja nun in der Tat bei chemischen Reaktionen, z. B. in der Flamme, häufig nachgewiesen, und neuerdings haben Haber und Just auch bei tiefen Temperaturen an Alkalimetallen durch oberflächliche Einwirkung von Phosgen Elektronen austreten lassen, die in der Tat eine Eigengeschwindigkeit zu besitzen scheinen.

Man könnte jedoch, worauf F. A. Lindemann[109]) zuerst hingewiesen hat, die chemischen Verbindungswärmen in ebenso guter Übereinstimmung berechnen, falls die Geschwindigkeit der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen im Außenraum nicht von Null verschieden ist, d. h. das Elektron von seinem Atom abfliegt, sobald es nur die zur Überwindung der bindenden Atomkräfte benötigte Energie gesammelt hat, da die nach jedem der bisher benutzten Atommodelle, z. B. nach der Gleichung (10), berechnete Arbeit $\frac{e^2}{2r}$ dem Zahlenwert nach nahezu mit $h\nu_0$ identisch wird. Von einer wirklich quantitativen Entscheidung kann erst die Rede sein, wenn wir über Geschwindigkeitsmessungen an den Elektronen des selektiven Effektes im Außenraum verfügen. Einstweilen ist die wichtige Tatsache gefunden, daß drei sehr verschieden geartete Größen von der gleichen Ordnung sind: nämlich das der Strahlungstheorie entnommene Produkt $h\nu_0$ für sichtbares und ultraviolettes Licht, die chemische Verbindungswärme

pro Molekül und die Abtrennungsarbeit der Elektronen gegen elektrische Kräfte, die uns nach verschiedenen Modellen auch die Eigenfrequenz der Elektronen im Inneren oder auf der Oberfläche des Atomes zu berechnen gestatten.

Eine weitere experimentell noch sehr ungeklärte Frage ist der Zusammenhang des normalen Photoeffektes mit irgend welchen anderen für das Molekül charakteristischen Größen, sei es auch nur ein Vergleich mit der Ausbeute eines gleichzeitig vorhandenen selektiven Effektes. Messungen in dieser Richtung bieten allerdings wenig Aussicht auf Erfolg, solange man die Faktoren nicht kennt, die die langwellige Grenze des normalen Effektes um eine Oktave und mehr verschieben, und die ganze spektrale Verteilung des Effektes in einer Weise beeinflussen können, wie wir es auf S. 76 z. B. am Aluminium sahen. Sind an einem Metalle beide Arten des lichtelektrischen Effektes gleichzeitig vorhanden, so übertrifft der selektive Effekt in seinem Resonanzmaximum den an der kurzwelligen Grenze des selektiven Gebietes erkennbaren normalen Effekt meistens um das 10- bis 20 fache, wie z. B. aus den Fig. 13 und 14 hervorgeht. Zuweilen tritt jedoch die normale Emission soweit neben der selektiven zurück, daß man, wie in der Fig. 17, ihre Erhebung über die Abszisse selbst bei $\lambda = 230\,\mu\mu$ mit einer Ausbeute von 10^{-4} Coul./cal kaum erkennen kann. Beobachtet man dann, daß die Zahl der Elektronen im normalen Effekt im allgemeinen bei weniger sorgfältig gereinigten Metallflächen zunimmt, daß sie bei Anwesenheit etwa eines Kaliumoxyds in der Fig. 20 bis auf das 20- bis 30 fache ansteigt, so liegt die Vermutung nahe, daß wirklich saubere Alkalimetalle nur einen selektiven und überhaupt keinen normalen Effekt besitzen. Obwohl die Fig. 17 diesem Grenzfall schon recht nahe kommt, möchten wir doch davon absehen, diese weitgehende Folgerung zu ziehen. Sicher aber scheint uns jedoch, daß okkludierte oder chemisch gebundene Gase in der oberflächlichen Grenzschicht des Metalles gegen das Vakuum eine ganz ausschlaggebende Rolle spielen, wenigstens solange es sich um relativ langsame Elektronen handelt, d. h. die Substanz mit Wellenlängen bestrahlt wird, die keinen erheblichen Abstand gegen die langwellige Grenze besitzen. Wir gehen sogar so weit, daß wir es in bestimmten Fällen in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern für richtiger halten, die Elektronenemission nicht im Vakuum, sondern im gaserfüllten

Raume zu untersuchen, um über die Natur der oberflächlichen Gashaut sichere Angaben machen zu können.

Wie die Vorgänge in der gasbeladenen Grenzschicht Metall—Vakuum im einzelnen verlaufen, ob die bloße Anwesenheit bestimmter Gasmoleküle die Elektronen an der Oberfläche benachbarter Moleküle lockert, oder ob es sich geradezu um photochemische Vorgänge handelt, darüber enthalten wir uns ohne weitere Experimente jeder Spekulation. Wir erinnern höchstens an die prinzipielle Rolle, die der Wasserstoff auch bei den Erscheinungen der Elektronenemission glühender Metalle spielt.

Die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Frequenz des erregenden Lichtes dürfte einer mehr oder minder chemischen Auffassung des normalen Effektes nicht entgegenstehen. Nach neueren Arbeiten von Warburg*) und Einstein**) gilt auch bei vielen photochemischen Reaktionen das Gesetz, daß die Energie der chemischen Elementarprozesse der Frequenz des Lichtes proportional und zwar $= h\nu$ ist. Dabei erscheint dies Gesetz für die chemischen Reaktionen mit einer Konsequenz, die wir beim normalen Photoeffekt bisher vermissen: es steigt die Zahl der Elementarprozesse, d. h. der chemisch umgesetzten Moleküle, mit wachsender Wellenlänge. Warum beim normalen Photoeffekt das Umgekehrte der Fall ist, vermögen wir noch nicht zu deuten. Vielleicht ist die Zunahme der Ausbeute mit abnehmender Wellenlänge nur dadurch vorgetäuscht, daß unsere Messungen bisher die Zahl der austretenden, nicht der vom Lichte angeregten Elektronen ergeben, und der Absorptionskoeffizient der Elektronen mit abnehmender Lichtfrequenz und Elektronengeschwindigkeit rapide ansteigt. Weniger wahrscheinlich erscheinen uns andere Auswege, wie z. B. der, daß ein Atom ein ganzes Spektrum von Elektronen mit Eigenfrequenzen enthält und die lichtelektrische Disposition der Elektronen mit wachsender Frequenz eine größere wird. Überdies ist es durchaus nicht erwiesen, daß die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie im normalen Effekte austretenden Elektronen auch in den bisher noch nicht untersuchten Spektralgebieten weiterhin ansteigt, ja, man muß es sogar schon jetzt als sicher annehmen, daß der

---

*) E. Warburg, Ber. d. Akad. Berlin 1912, S. 216. — **) A. Einstein, Ann. d. Phys. 37, 832 (1912); 38, 881 (1912).



Anstieg weiterhin zum mindesten erheblich weniger steil verläuft, da man sonst bei einer Extrapolation auf die Röntgenfrequenzen zu Werten für die Ausbeute wie für den Nutzeffekt der Elektronenemission kommt, die unmöglich sind.

Alle hier angedeuteten Fragen werden sich durch den Photoeffekt im Röntgenspektrum erheblich klären lassen, sobald man dort die Elektronenemission als Funktion der Wellenlänge untersucht, für die man ja nun endlich durch die Interferenzversuche eine einwandfreiere Skala erhalten wird, als sie die bisherige Definition der Wellenlänge durch den Absorptionskoeffizienten in Al darstellen konnte. Nach den vorliegenden Angaben sollen alle Elektronenemissionen im Gebiete der Röntgenstrahlen selektiv auf enge Frequenzgebiete beschränkt sein, und man hat noch nicht sicher eine Emission beobachtet, die sich analog dem normalen Photoeffekt des Lichtes kontinuierlich über einen weiten Bereich des Spektrums erstreckt. Aber man darf, wie schon erwähnt, die Beobachtungen mit Röntgenstrahlen nicht ohne weiteres auf die Emission im sichtbaren Spektrum übertragen. Der Photoeffekt des Röntgenspektrums ist eine reine Eigenschaft des Atomes, unabhängig vom Aggregatzustand und der chemischen Bindung. Hingegen ist es durchaus nicht erwiesen, daß der selektive Photoeffekt der Alkalimetalle auch an deren Dämpfen erhalten bleibt, zum mindesten in der gleichen spektralen Ausdehnung, und was den Einfluß chemischer Bindung anlangt, so ist ja dieser durch die Beobachtungen vollkommen sichergestellt.

Das erste wird sein, daß man im Gebiete der Röntgenfrequenzen das Einsteinsche $h\nu$-Gesetz prüft. Bewährt es sich, wofür berechtigte Hoffnung vorhanden ist, so kann man an seiner Hand allmählich zu längeren Wellen vordringen, wo die Verhältnisse infolge der geringeren Energie der abgespaltenen Elektronen komplizierter werden, und man kann nacheinander die Frequenzbereiche passieren, in denen sich schwingungsfähige Elektronen befinden, etwa die Banden der homogenen charakteristischen Röntgenstrahlen, die ultravioletten Hauptbanden der optischen Dispersion und endlich die zahllosen Eigenschwingungen, die uns im Ultravioletten und Sichtbaren, in der Fluoreszenz, Phosphoreszenz usw. begegnen. Zwar sinkt der Nutzeffekt der Ausstrahlung gebremster Elektronen proportional dem Quadrate der Elektronengeschwindigkeit, aber in dem Photoeffekt, den diese

Strahlung erzeugt, haben wir ein so hochempfindliches Mittel zum Nachweis der Strahlung, daß Dember[33]) jüngst bei der Bremsung von Elektronen, die nur durch ein Feld von 18 Volt beschleunigt waren, Wellen beobachten konnte, die man wohl schon eher dem ultravioletten als dem Röntgenspektrum zuordnen muß, da ihre Wellenlänge unter Voraussetzung des Einsteinschen Gesetzes sich zu 74 $\mu\mu$ schätzen läßt, d. h. schon mitten in die ultravioletten Dispersionsbande des Wasserstoffs hineinfällt.

Man muß nur bedauern, daß sich auch beim Photoeffekt, wie sonst in der Physik, die Aufgaben so sehr viel leichter und schneller erkennen, als experimentell mit Erfolg bearbeiten lassen.

Literaturverzeichnis.

Die seit dem Jahre 1909 bis zum September 1913 erschienenen Arbeiten über die lichtelektrischen Erscheinungen sind in dem folgenden Verzeichnis zusammengestellt. Von älteren Arbeiten sind nur diejenigen aufgenommen, auf die im Text verwiesen ist, und sie sind hier durch einen vor die Nummer gesetzten Stern kenntlich gemacht. Bis zum Jahre 1909 liegt die Literatur gesammelt vor in dem Buch von Ch. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen, Joh. Ambr. Barth 1909, und in zwei ausführlichen Referaten in Starks Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik: E. v. Schweidler **1**, 358 (1904) und R. Ladenburg **6**, 425 (1909).

Überdies verweisen wir noch auf die beiden Spezialreferate von St. Allen und W. Steubing, die im folgenden als Nr. 3 und 182 aufgeführt sind.

Statt eines besonderen Autorenregisters haben wir in dem Verzeichnis hinter den einzelnen Arbeiten in Klammern die Seiten angegeben, auf denen im Text ausführlicher auf die Arbeiten Bezug genommen wird.

Die auf die Elektronenemission im Röntgenspektrum bezüglichen Literaturangaben finden sich in R. Pohl, Pysik der Röntgenstrahlen, Kapitel 7, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1912.

1) E. Alberti, Neubestimmung der spezifischen Ladung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Ann. d. Phys. **39**, 1133, 1912 (5).

2) H. St. Allen, The photoelectric fatigue of zinc II. Proc. Roy. Soc. London A. **82**, 160, 1909.

3) —— Bibliography of photoelectric fatigue. British Association Reports (Sheffield) 538, 1910.

4) —— The photoelectric fatigue of metals. Phil. Mag. [6] **20**, 564, 1910 (79, 81).

5) —— Über die lichtelektrische Ermüdung des Zinks. Ann. d. Phys. **32**, 1111, 1910 (79).

6) —— The photoelectric behaviour of iron in the active and passive state. Proc. Roy. Soc. A. **88**, 70, 1913 (82).

7) A. Anderson and H. N. Morrison, On the contact difference of potentials and the action of ultraviolet light. Phil. Mag. [6] **24**, 302, 1912.

8) S. H. Anderson, Rectifying properties of a photoelectric cell. Phys. Rev. [2] **1**, 222, 1913.

9) —— Ionization of potassium vapor by ultraviolet light. Phys. Rev. [2] **1**, 233, 1913.

10) O. v. Baeyer und A. Gehrts, Die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 870, 1910 (53).

11) O. v. Baeyer und A. Tool, Die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 569, 1911 (53).

12) A. Becker, Über die lichtelektrische Ermüdung. Heidelberger Ber. A. 4, 1912 (81).

12a) —— Über die lichtelektrische Ermüdung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 806, 1912 (81).

13) H. J. van der Bijl, Zur Bestimmung der Erstenergien lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 339, 1913 (55, 61).

14) E. Bloch, Sur le rôle des impurités dans l'éffet photoélectrique sur les liquides. C. R. **148**, 621, 1909.

15) —— Sur l'éffet photoélectrique de Hertz. C. R. **149**, 1110, 1909.

16) —— Sur l'emploi des cellules photoélectriques comme photophones. C. R. **154**, 427, 1912.

*17) J. Braun, Die photoelektrischen Wirkungen der Alkalimetalle im homogenen Licht. Bonn, Dissertation 1906 (13).

18) C. A. Butman, The photoelectric effect of phosphorescent material. Phys. Rev. **34**, 158, 1912 (66, 69).

19) —— The actinodielectric effect of sulfur. Phys. Rev. [2] **1**, 336, 1913 (65, 66).

20) —— The electron theory of phosphorescence. Phys. Rev. [2] **1**, 154, 1913 (69).

21) H. G. Cannegieter, Ionization of gases by light, emitted from Geisslertubes. Research after the existence of selective effects in the ionization. Proc. Akad. Amsterdam, 25. 3. 1911 (88).

22) K. T. Compton, The influence of the contact difference of potential between the plates emitting and receiving electrons liberated by ultraviolet light on the measurement of the velocities of these electrons. Phil. Mag. [6] **23**, 579, 1912 (61).

23) —— Note on the velocities of electrons liberated by photoelectric action. Phys. Rev. [2] **1**, 382, 1913 (60).

24) K. T. Compton and O. Stuhlmann, On the photoelectric potentials and currents from thin cathode films. Phys. Rev. [2] **1**, 472, 1913.

25) D. W. Cornelius, The velocities of electrons in the photoelectric effect as function of the wavelength of the light. Phys. Rev. [2] **1**, 16, 1913 (60).

26) P. Debije und A. Sommerfeld, Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums. Ann. d. Phys. **41**, 873, 1913 (94).

27) H. Dember, Über lichtelektrische Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **26**, 403, 1909 (5).

28) —— Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. **30**, 137, 1909 (5).

29) —— Über lichtelektrische Sonden und ihre Anwendung im künstlichen und atmosphärischen elektrischen Feld. Leipziger Ber. **62**, 218, 1910.

30) —— Über den Einfluß von Ra-Strahlen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 313, 1911 (79).

31) H. Dember, Über lichtelektrische Photometrie. Leipziger Ber. **64**, 266, 1912.

32) —— Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichtes. Physik. Zeitschr. **13**, 207, 1912.

33) —— Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch langsame lichtelektrische Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 560, 1913 (100).

34) Ph. H. Dike, Photoelectric potential of thin cathode films. Phys. Rev. **32**, 631, 1912 (53).

35) Ph. H. Dike and F. C. Brown, The distribution of velocities among the photoelectrons emitted from thin cathode films when illuminated by a mercury vapour lamp. Phys. Rev. [2] **1**, 254, 1913 (53).

36) G. A. Dima, Influence de la valence du métal sur l'éffet photoélectrique des composés métalliques. C. R. **156**, 1366, 1913 (67).

37) L. Dunoyer, Sur l'émission de charges électriques par les métaux alcalins. C. R. **150**, 335, 1910 (45).

*38) A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905 (38, 62, 64).

*39) —— Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. Ann. d. Phys. **20**, 199, 1906.

*40) J. Elster und H. Geitel, Entladung negativ elektrisierter Körper durch Sonnen- und Tageslicht. Wied. Ann. **38**, 497, 1889 (69).

*41) —— —— Notiz über eine neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelektrischen Entladung durch Tageslicht. Wied. Ann. **42**, 564, 1891 (9, 10).

*42) —— —— Über die Abhängigkeit der durch das Licht bewirkten Elektrizitätszerstreuung von der Natur der belichteten Oberfläche. Wied. Ann. **43**, 225, 1891 (43).

*43) —— —— Elektrische Zerstreuung von mineralischen Oberflächen im Sonnenlicht. Wied. Ann. **44**, 722, 1891 (66, 67, 69).

*44) —— —— Über die Vergleichung von Lichtstärken auf photoelektrischem Weg. Wied. Ann. **48**, 625, 1893 (16).

*45) —— —— Weitere lichtelektrische Versuche. Wied. Ann. **52**, 433, 1894 (10, 13).

*46) —— —— Lichtelektrische Untersuchungen an polarisiertem Licht. Wied. Ann. **55**, 684, 1895 (12).

*47) —— —— Über eine lichtelektrische Nachwirkung der Kathodenstrahlen. Wied. Ann. **59**, 487, 1896 (67).

*48) —— —— Über die Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes vom Einfallswinkel und der Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes, und seine Beziehung zur Absorption des Lichtes an der Kathode. Wied. Ann. **61**, 445, 1897 (12).

49) —— —— Über den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichtes auf die Elektronenemission an Alkalimetallflächen. Physik. Zeitschr. **10**, 457, 1909 (12, 52).

50) —— —— Über gefärbte Hydride der Alkalimetalle und ihre photoelektrische Empfindlichkeit. Physik. Zeitschr. **11**, 257, 1910 (24).

51) J. Elster und H. Geitel, Messungen der Abnahme des Mondlichtes während der Mondfinsternis vom 16. bis 17. November 1910. Physik. Zeitschr. **11**, 1212, 1910.

52) —— —— Weitere Untersuchungen an photoelektrischen Zellen mit gefärbten Kaliumkathoden. Physik. Zeitschr. **12**, 609, 1911.

53) —— —— Über den lichtelektrischen Effekt im Ultrarot und einige Anwendungen hochempfindlicher Kaliumzellen. Physik. Zeitschr. **12**, 758, 1911 (45).

54) —— —— Der photoelektrische Effekt am Kalium bei sehr geringen Lichtstärken. Physik. Zeitschr. **13**, 468, 1912 (32).

55) —— —— Ein lichtelektrisches Photometer für sichtbares Licht. Physik. Zeitschr. **13**, 739, 1912 (16).

56) —— —— Messungen der Intensität des Sonnenlichtes während der Finsternis vom 17. April 1912. Physik. Zeitschr. **13**, 852, 1912.

57) —— —— Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom in Alkalimetallzellen. Physik. Zeitschr. **14**, 741, 1913 (15, 16, 46).

58) J. A. Fleming, A Note of the photoelectric properties of KNa-Alloy. Phil. Mag. [6] **17**, 286, 1909.

59) J. Franck und W. Westphal, Über eine Beeinflussung der Stoßionisation durch Fluoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 159, 1912 (87).

60) A. Gehrts, Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **36**, 995, 1912 (55).

61) A. Goldmann und S. Kalandyk, Lichtelektrische Untersuchung an festen Dielektriken. Ann. d. Phys. **36**, 589, 1911 (65).

62) H. Greinacher, Über den Einfluß der Glimmentladung auf den lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 797, 1913 (83).

63) P. Guthnick, Vorläufige Mitteilung über den Nachweis der Veränderlichkeit von β-Cephei durch photoelektrische Messungen. Astronomische Nachrichten Bd. **196**, Nr. 4701, 1913 (16).

64) F. Haber, Über den festen Körper sowie über den Zusammenhang ultravioletter und ultraroter Eigenwellenlängen im Absorptionsspektrum fester Stoffe und seine Benutzung zur Verknüpfung der Bildungswärme mit der Quantentheorie. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911 (33, 94).

*65) W. Hallwachs, Über den Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch beladene Körper. Wied. Ann. **33**, 301, 1888 (3, 15).

*66) —— Über die Elektrisierung von Metallplatten durch Bestrahlung mit elektrischem Licht. Wied. Ann. **34**, 731, 1888 (3).

*67) —— Über die lichtelektrische Ermüdung. Ann. d. Phys. **23**, 459, 1907 (79, 80).

68) —— Über die lichtelektrische Empfindlichkeit des K als Funktion der Wellenlänge. Ann. d. Phys. **30**, 593, 1909 (13).

69) —— Lichtelektrische Messung geringer Ozonkonzentration. Ann. d. Phys. **30**, 602, 1909 (17).

70) —— Optisches und Lichtelektrisches. Physik. Zeitschr. **10**, 849, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 514, 1909.

71) W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. C. R. du Congrès international, Brüssel 1910 (79, 80).
72) —— Über die Lichtelektrizität. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 634, 1912 (79, 81).
73) E. Henriot, Emission de charges dans le vide. Radium **9**, 189, 1912 (45).
*74) K. Herrmann, Beiträge zum Hallwachseffekt. Dissertation, Berlin 1908 (67, 68).
75) —— Über den lichtelektrischen Effekt von Antimon-Kadmiumlegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 573, 1912 (46).
76) —— Über Ermüdung und Anfangsgeschwindigkeiten im lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 557, 1912 (9).
77) —— Zur Theorie des lichtelektrischen Effektes. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 936, 1912 (93).
*78) H. Hertz, Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. Wied. Ann. **31**, 983, 1887 (3, 8).
79) A. Ll. Hughes, On the ultraviolet light from the mercury arc. Phil. Mag. [6] **21**, 393, 1911.
80) —— On the emission velocities of photoelectrons. Proc. Cambr. **16**, 1911; Phil. Trans. **212**, 205, 1912 (61).
81) —— The photoelectric Effect of some compounds. Proc. Cambr. **16**, 1912; Phil. Mag. [6] **24**, 380, 1912 (68, 73).
82) —— A sensitiv photoelectric cell. Phil. Mag. [6] **25**, 679, 1913 (11).
83) —— On the velocities with which photoelectrons are emitted from matter. Phil. Mag. [6] **25**, 683, 1913.
84) A. W. Hull, Effect of a magnetic field on photoelectric emission. Phys. Rev. **34**, 239, 1912.
85) A. W. Hull and A. St. John, A powerful source of ultraviolet light for photoeletric work. Phys. Rev. [2] **1**, 329, 1913 (11, 38).
*86) A. Joffé, Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: „Über Anfangsgeschwindigkeiten usw.“. Ann. d. Phys. **24**, 939, 1907 (58).
87) —— Beobachtungen über den photoelektrischen Elementareffekt. Münchener Ber., S. 19, 1913 (7, 43, 50).
88) J. G. Kemp, Condition of sensibility of photoelectric cells with alcali metals and hydrogen. Phys. Rev. [2] **1**, 274, 1913.
89) A. Klages, Über den lichtelektrischen Effekt an frischen Hg- und Amalgamflächen. Ann. d. Phys. **31**, 343, 1912 (55).
90) R. D. Kleemann, On the direction of motion of an electron ejected from atom by ultraviolet light. Proc. Roy. Soc. London **84**, 92, 1910 (36).
91) P. P. Koch, Über ein registrierendes Mikrophotometer. Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912 (16).
92) J. Kunz, On the photoelectric effect of K Na alloy and its bearing on the structure of ether. Phys. Rev. **29**, 212, 1909 (60).
93) —— On the photoelectric properties of K Na alloy. Phys. Rev. **29**, 174, 1909.
94) —— On the initial velocities of electrons as a function of the wavelength in the photoelectric effect. Phys. Rev. **31**, 536, 1910 (60).

95) J. Kunz, On the positive potential of metals in the photoelectric effect and the determination of the wavelength equivalent of Roentgen rays. Phys. Rev. 33, 208, 1911.

*96) E. Ladenburg, Über die Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen in ihrem Zusammenhang mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes. Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 504, 1907 (13, 58).

*97) —— Über den lichtelektrischen Effekt bei hohen Temperaturen. Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 165, 1907 (37).

*98) E. Ladenburg und K. Markau, Über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 562, 1908 (53, 55).

*99) P. Lenard, Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht. Wiener Ber. 108, 1649, 1899; Ann. d. Phys. 2, 359, 1900 (5, 52).

*100) —— Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. 1, 486, 1900 (84).

*101) —— Über die lichtelektrische Wirkung. Ann. d. Phys. 8, 149, 1902 (54, 55, 56).

*102) —— Über Lichtemission und deren Erregung. Ann. d. Phys. 31, 641, 1910 (71).

103) P. Lenard und W. Hausser, Absolute Messung der Energieaufspeicherung bei Phosphoren. Heidelberger Ber., Nr. 19, 1913 (17, 69, 70).

*104) P. Lenard und V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. 15, 225, 425, 633, 1904 (69, 70).

105) P. Lenard und C. Ramsauer, Über die Wirkungen sehr kurzwelligen Lichtes auf Gase usw. I., II. und V. Teil. Heidelberger Ber., Nr. 28 und Nr. 31, 1910; Nr. 24, 1911 (87).

106) P. Lenard und S. Saeland, Über die lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung bei Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. 28, 476, 1909 (65, 70, 71).

*107) A. Lienhop, Lichtelektrische Wirkung bei tiefer Temperatur. Ann. d. Phys. 21, 281, 1906 (37, 57).

108) F. A. Lindemann, Über Berechnung der Eigenfrequenzen der Elektronen im selektiven Photoeffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 482, 1911 (91, 92).

109) —— Beziehung zwischen chemischer Affinität und Elektronenfrequenz. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 1107, 1911 (91, 96).

110) H. A. Lorentz, Alte und neue Fragen der Physik. Fünfter Vortrag. Physik. Zeitschr. 11, 1248, 1910 (91, 94).

111) E. B. Ludlam, On the action of ultraviolet light on chlorine. Phil. Mag. [6] 23, 757, 1912 (87).

112) Th. Lyman, The ionisation of gases in the Schumann Region. Nature 91, 371, 1913 (11, 86).

113) E. Marx, Die Theorie der Akkumulation der Energie bei intermittierender Beleuchtung und die Grundlage des Gesetzes der schwarzen Strahlung. Ann. d. Phys. 41, 161, 1913 (91).

114) E. Marx und K. Lichtenecker, Experimentelle Untersuchung der Unterteilung der Belichtungszeit auf die Elektronenabgabe in Elster- und Geitelschen K-Hydrürzellen bei sehr schwacher Lichtenergie. Ann. d. Phys. **41**, 124, 1913 (32).

115) E. Meyer und W. Gerlach, Sur l'émission photoélectrique d'électrons par des particules métalliques ultramicroscopiques. Arch. des sc. phys. et nat. **35**, 398, 1913 (7).

116) E. Meyer und H. Rosenberg, Über die Verwendung photoelektrischer Kaliumzellen in der Astrophotometrie.

117) R. A. Millikan, Some new values of the positive potentials assumed by metals in a high vacuum under the influence of ultraviolet light. Phys. Rev. **30**, 287, 1910 (53).

118) —— Über hohe Anfangsgeschwindigkeiten durch ultraviolettes Licht ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 712, 1912 (57).

119) —— On the cause of the apparent difference between sparc and arc sources in the imparting of initial speeds to photoelectrons. Phys. Rev. [2] **1**, 73, 1913 (57).

120) —— Atomic theories of radiation. Science N. S. **37**, 119, 1913.

*121) R. A. Millikan und G. Winchester, Temperatureinfluß auf den lichtelektrischen Effekt im Vakuum und die Reihe der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle. Phil. Mag. [6] **14**, 188, 1907 (37).

122) —— The absence of photoelectric fatigue in a very high vacuum. Phys. Rev. **29**, 85, 1909.

123) R. A. Millikan and J. Wright, The effect of prolonged illumination on photoelectric discharge in a high vacuum. Phys. Rev. **34**, 69, 1912 (53).

*124) H. Mohlin, Untersuchung über lichtelektrische Ströme. Dissertation, Upsala 1907 (13).

125) E. Müller, Lichtelektrische Untersuchungen an Alkalimetallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 72, 1909 (45).

126) H. Nienhaus, Über das lichtelektrische Verhalten von Lösungen. Dissertation, Münster 1911 (73).

126a) W. Obolensky, Lichtelektrische Wirkung des äußersten Ultraviolett auf Wasser, wässerige Lösungen und Eis. Ann. d. Phys. **39**, 961, 1912 (66, 73, 74).

126b) F. Palmer jr., Volume ionization produced by light of extremely short wavelength. Phys. Rev. **32**, 1, 1911 (11, 88).

127) A. Partzsch und W. Hallwachs, Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität. Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913 (37).

128) W. E. Pauli, Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen. Ann. d. Phys. **40**, 677, 1913 (73).

128a) —— Erklärung zu der Veröffentlichung des Herrn Stark: „Notiz zur Abhandlung des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli". Ann. d. Phys. **42**, 487, 1913 (73).

129) P. B. Perkins, An attempt to measure in radiation units the intensity of the source producing photoelectric effects for various wavelengths. Phys. Rev. [2] 1, 474, 1913.

130) F. Plogmeier, Über die Bildung fester Oberflächen auf kolloidalen Flüssigkeiten und das lichtelektrische Verhalten derselben. Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 392, 1909 (73).

131) R. Pohl, Über den lichtelektrischen Effekt an Pt und Cu in polarisiertem, ultraviolettem Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 339, 1909 (13, 35).

132) —— Über den lichtelektrischen Effekt an Hg in polarisiertem, ultraviolettem Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 609, 1909 (13, 36).

133) —— Der lichtelektrische Effekt der Alkalimetalle im polarisierten Licht in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge. Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 715, 1909 (13).

134) —— Über eine Beziehung zwischen dem selektiven Photoeffekt und der Phosphoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 961, 1911.

135) —— Über den selektiven und normalen Photoeffekt. Die Naturwissenschaften 1, 618, 1913.

136) R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle als Funktion der Wellenlänge. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 215, 1910 (17, 45).

137) —— —— Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle als Funktion der Wellenlänge. Zweite Mitteilung. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 349, 1910 (20, 27, 36, 38).

138) —— —— Weitere Versuche über den selektiven lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 682, 1910 (13, 20, 38).

139) —— —— Der selektive lichtelektrische Effekt an K-Hg-Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 697, 1910 (28).

140) —— —— Eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und dem lichtelektrischen Effekt des K in Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 1039, 1910 (9, 28, 46, 47).

141) —— —— The normal and the selective photoelectric effect. Phil. Mag. [6] 21, 155, 1911 (13).

142) —— —— Bemerkung über die lichtelektrischen Effekte an kolloidalen Alkalimetallen. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 219, 1911 (24).

143) —— —— Über den selektiven Effekt außerhalb der Alkaligruppe. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 474, 1911 (24).

144) —— —— Über den selektiven Effekt des Li und Na. Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 46, 1912 (20).

145) —— —— Über die Herstellung von Metallspiegeln durch Destillation im Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 506, 1912 (10).

146) —— —— Über einige lichtelektrische Beobachtungen am Al und Mg. Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 546, 1912 (11, 42, 45, 75).

147) —— —— Zur Frage hoher Geschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 974, 1912 (57).

148) —— —— Über die lichtelektrische Elektronenemission des Ca. Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 111, 1913 (24, 38, 41, 44, 76).

149) R. Pohl und P. Pringsheim, Der selektive Photoeffekt bezogen auf absorbierte Lichtenergie. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173, 1913 (6, 22, 26).

150) —— —— Über den normalen Photoeffekt von K-Amalgamen verschiedener Konzentration. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 431, 1913 (48).

151) —— —— Über die langwellige Grenze des normalen Photoeffektes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625, 1913 (46, 77).

152) —— —— Über den Einfluß des Sauerstoffs auf den selektiven Photoeffekt des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 637, 1913 (29).

153) —— —— Die lichtelektrische Elektronenemission. Physik. Zeitschr. **14**, 1112, 1913 (98).

154) P. Pringsheim, Beobachtung lichtelektrischer Schwankungen mit Hilfe empfindlicher Spitzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705, 1913 (8, 51).

155) C. Ramsauer und W. Hausser, nach Versuchen von R. Oeder, Aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. **34**, 445, 1911 (65).

156) G. Reboul, Action photochimique et phénomènes photoelectriques Radium **9**, 155, 1912 (75).

156a) —— L'effet Hertz-Hallwachs et l'absorption de la lumière. Radium **9**, 400, 1912.

*157) R. Reiger, Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck. Ann. d. Phys. **17**, 935, 1905 (66).

*158) O. Rhode, Über die Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflösungen, über lichtelektrische Wirkung bei denselben und bei den Metallsulfiden. Ann. d. Phys. **19**, 935, 1906 (67, 73).

159) O. Richardson, Application of statistical principles to photoelectric effects and some allied phaenomena. Phys. Rev. **34**, 146, 1912.

160) —— Theory of photoelectric action. Phil. Mag. [6] **24**, 570, 1912 (64).

161) O. Richardson and K. T. Compton, The photoelectric effect. Phil. Mag. **24**, 575, 1912 (55, 59, 61).

*162) A. Righi, Phénomènes électriques par les radiations. Journ. d. Phys. [2] **7**, 153, 1888 (4).

163) F. K. Richtmyer, The dependence of the photoelectric current on light intensity. Phys. Rev. **29**, 71, 1909.

164) —— The dependence of the photoelectric current on light intensity II. Phys. Rev. **29**, 404, 1909.

165) —— The dependence of photoelectric current on the wavelength of incident light. Phys. Rev. **29**, 561, 1909.

166) —— Laboratory applications of the photoelectric current. Phys. Rev. **29**, 562, 1909.

167) J. Robinson, Untersuchung über die Ausbreitung lichtelektrischer Kathodenstrahlen im Vakuum und in verschiedenen Gasen. Ann. d. Phys. **31**, 769, 1910 (37).

168) —— Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Metallplatten. Physik. Zeitschr. **13**, 276, 1912 (36).

169) St. Sachs, Messung an den Elektrizitätsträgern und Nebelkernen, die durch ultraviolettes Licht in Gasen erzeugt werden. Ann. d. Phys. **34**, 469, 1911.

170) F. Schulze, Über Metallzerstäubung durch ultraviolettes Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 246, 1912 (79).

171) W. F. Schulz, The use of the photoelectric cell in stellar photometry. Astr. Journ. **38**, 187, 1913.

172) A. Sommerfeld, Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik. Physik. Zeitschr. **12**, 1057, 1911 (94).

173) —— Sur l'application de la théorie de l'élement d'action aux phénomènes moléculaires non périodiques. Ber. d. 1. Solvaykongresses 1911 (94).

*174) J. Stark, Über Absorption und Fluoreszenz im Bandenspektrum und über ultraviolette Fluoreszenz des Benzols. Physik. Zeitschr. **8**, 81, 1907 (72).

*175) —— Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. Physik. Zeitschr. **9**, 85, 1908.

176) —— Über die Ionisierung von Gasen durch Licht. Physik. Zeitschr. **10**, 614, 1909.

177) —— Prinzipien der Atomdynamik, II. Band: Die elementare Strahlung. S. Hirzel, Leipzig 1911 (87).

178) —— Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Ann. d. Phys. **41**, 728, 1913 (87).

*179) J. Stark und W. Steubing, Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. Physik. Zeitschr. **9**, 481, 1908 (73).

180) W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Hg-Dampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 561, 1909; Physik. Zeitschr. **10**, 787, 1909 (87).

181) —— Fluoreszenz und Bandenspektra des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910 (87).

182) —— Untersuchungen über die Gasionisation durch Licht. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 111, 1912.

183) O. Stuhlmann jr., A difference in the photoelectric effect caused by incident and emergent light. Phil. Mag. [6] **20**, 331, 1910 (36).

184) —— The difference in the photoelectric effect caused by incident and emergent light II. Phil. Mag. [6] **22**, 854, 1911 (36).

185) —— Note on the aging effect as an influence on the number and the velocities of photoelectrons from thin cathode films. Phys. Rev. [2] **1**, 330, 1913 (53).

186) O. Stuhlmann jr. and Karl T. Compton, The photoelectric properties and contact resistances of thin cathode films. Phys. Rev. [2] **2**, 199, 1913.

187) W. F. G. Swann, The pulse theory of X-rays and the assymetric emission of β-rays. Phil. Mag. [6] **25**, 534, 1913.

188) H. Thirring, Über die Selbstaufladung von Photozellen und die Frage nach der aktiven Strahlung des Kaliums. Physik. Zeitschr. **14**, 406, 1913 (45).

*189) J. J. Thomson, On the masses of the ions at low pressures. Phil. Mag. **48**, 547, 1899.

[190] E. Ullmann, Über die lichtelektrische Ermüdung des Zinks. Ann. d. Phys. **32**, 1, 1910 (80, 81).

[191] M. Volmer, Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen. Ann. d. Phys. **40**, 775, 1913 (73).

[191a] —— Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Stark: Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Ann. d. Phys. **42**, 485, 1913 (73).

[192] S. Werner, Über den lichtelektrischen Effekt bei kathodenzerstäubten Pt-Schichten. Ark. for Math., Fys. och Astr. 8, No. 27, Upsala 1912 (11).

[193] —— Über lichtelektrische Elektronenemission. Dissertation, Upsala 1913 (10, 38, 44, 82).

*[194] W. Wien, Über Elektronen. Teubner 1905 (92, 93).

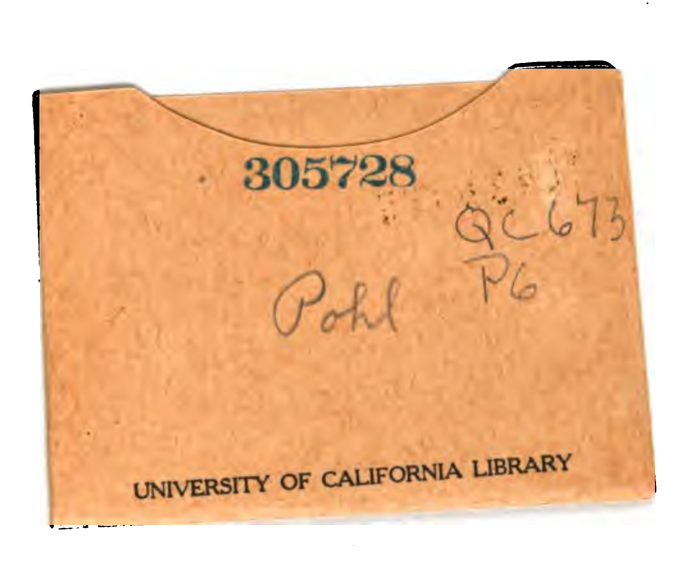
[195] R. Whiddington, Note on the electrical behaviour of fluorescing Jodine Vapour. Proc. Cambr. 1909, p. 189.

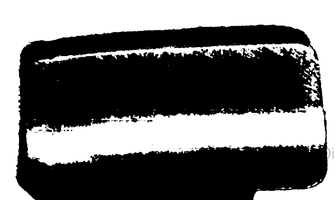
[196] J. Wright, The positive potential of Al as a function of the wavelength of the incident light. Phys. Rev. **33**, 43, 1911; Physik. Zeitschr. **12**, 238, 1911 (35).

[197] Th. Wulf, Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung. Ann. d. Phys. **9**, 946, 1902 (83).

[198] G. Zoltán, Hallwachseffekt bei Selen. Physik. Zeitschr. **13**, 454, 1912.

Sachregister.


305728
QC673
P6
Pohl
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY




Digitized by Google


G.E. STECHERT & Co.
(ALFRED HAFNER)

